NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

ET

LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES,

PAR

M. Auguste ROSENSTIEHL,

DOCTEUR ÈS SCIENCES.

MEMBRE CORRESPONDANT DE LA SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1904

INDEX.

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

ET

LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES,

PAR

M. Auguste ROSENSTIEHL.

EXPOSÉ DES PRINCIPAUX RÉSULTATS.

La direction générale de mes travaux scientifiques a été déterminée par mes diverses fonctions et le milieu où elles me plaçaient.

Dans la période où j'étais préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences de Strasbourg, j'ai publié des recherches sur un dérivé *chloré de l'acide sulfurique* et le dérivé acétylé de l'hexachlorobenzène.

C'est là qu'a été commencé le travail sur le *manganate de baryte* et la préparation industrielle de la *baryte caustique,* achevé plus tard à Mulhouse.

Nommé à la succession de la chaire de Schützenberger et membre honoraire de la Société industrielle de cette ville, mon attention fut dirigée vers les applications des matières colorantes. Témoin des dis-

cussions soulevées au sein du Comité de Chimie dont je fais partie depuis 1865 et dont j'ai eu l'honneur de présider les séances pendant cinq ans, j'ai été mis au courant des questions à l'ordre du jour. Ces travaux ont eu pour but soit d'étudier les causes d'accidents de fabrication (noir d'aniline, emploi du vide pour tamiser les couleurs), soit de déterminer la composition de certaines couleurs classiques (matières colorantes de la garance), soit d'observer certains virages sur tissus teints ou imprimés (nitralizarine).

D'autres travaux sont la suite de Rapports dont j'ai été chargé par le Comité de Chimie. Tel est le travail sur les fuchsines qui a débuté par un Rapport sur un Mémoire de M. Coupier. Ma situation de chimiste de la maison Thierry-Mieg et Cie, à Mulhouse, chargé des travaux d'initiative, a donné l'occasion aux recherches sur la *Vision des couleurs* dans le but de trouver des coloris nouveaux. Elle a permis de réaliser des dispositions nouvelles de la machine à imprimer, en faisant suivre l'impression au rouleau gravé en creux par celle de rouleaux en caoutchouc portant une gravure en relief.

Enfin, ma position comme directeur de la fabrique de matières colorantes de M. Poirrier, à Saint-Denis, a permis l'achèvement du travail sur les fuchsines.

Elle m'a mis au courant des procédés de fabrication des matières colorantes et de leurs applications, de même que ma situation précédente m'avait documenté sur les procédés d'impression.

Elle m'a mis en contact avec les établissements de teinture, où j'ai dû fréquemment diriger l'introduction de méthodes spéciales à certaines matières colorantes.

Elle a motivé la découverte de quelques matières azoïques nouvelles dont j'ai dû réaliser la fabrication et étudier les modes d'application, sortant quelquefois de toute tradition (rouge Saint-Denis).

Elle a permis d'utiliser le résultat de mes recherches sur la fuchsine et ses dérivés ammoniés à la régénération des produits secondaires incolores de la fabrication du vert, du violet et du bleu d'aniline.

La discussion soulevée à propos de la constitution de la fuchsine a provoqué une étude sur l'hydrolyse des fuchsines et sur le rôle de l'hydrolyse dans les doubles décompositions en général et a donné la définition des éthers qui correspond à l'état actuel de la question.

Mon travail théorique sur l'endosmose, publié (1870) 20 ans avant la *théorie osmotique* de M. Van't Hoff, a été entrepris dans le but de servir de thèse de Physique pour l'obtention du grade de docteur ès sciences.

L'intérêt industriel de ces travaux a été reconnu aux diverses expositions et sanctionné par le Grand Prix de collaborateur, Paris, 1889.

Le résultat général des travaux scientifiques a été apprécié par M. A. Haller dans son Rapport fait à l'Académie des Sciences qui, à la suite du vote unanime de la Section de Chimie, m'a accordé le prix Jecker et la médaille Berthelot (1902) (*Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 1195).

Rapport sur les travaux de M. ROSENSTIEHL,

Par M. A. Haller,
Membre de l'Institut.

Bien que M. A. Rosenstiehl ait mis son savoir au service de l'industrie pendant la période la plus féconde de sa carrière, l'œuvre purement scientifique qu'il a produite n'en est pas moins remarquable tant par l'originalité qu'elle revêt que par la continuité avec laquelle elle a été poursuivie.

Il n'est pas de région de ce vaste domaine de la Science chimique où M. Rosenstiehl n'ait porté ses investigations et où il n'ait montré ses brillantes qualités d'esprit ingénieux et d'observateur sagace. Mais c'est surtout la Chimie organique qui fut l'objet de ses nombreuses recherches. Son premier Mémoire date de 1860 et a trait à la préparation des dérivés acétylés et chlorés de l'hexachlorobenzène.

A ce Mémoire succéda un travail sur le noir d'aniline, travail qui fut continué dans la suite et amena l'auteur à élucider cette question si complexe et si discutée de la formation de ce noir et du rôle que jouent les quantités infiniment petites de certains sels métalliques nécessaires à la production de la couleur.

Des recherches d'un autre ordre, recherches d'une portée plus étendue, et non moins fécondes en résultats théoriques et pratiques que celles qui précèdent, n'ont pas tardé à captiver l'attention de M. Rosenstiehl et l'ont conduit à ce bel ensemble de découvertes dans

la série des dérivés du triphénylméthane, découvertes qu'il couronna par une théorie aussi simple que séduisante de la fonction des colorants basiques dont le diphénylméthane et le triphénylméthane sont les carbures fondamentaux. Reprenant l'étude de la toluidine, il commença par démontrer que ce composé n'était pas un corps unique, mais que, outre la toluidine solide ou paratoluidine, elle renfermait un isomère, la pseudo-toluidine ou orthotoluidine comme on l'appela depuis. Cette découverte l'amena à préparer un grand nombre de dérivés de cet isomère et en particulier le pseudo- ou orthonitrotoluène qu'il isola du nitrotoluène de Deville pour le différencier du paranitrotoluène de Jaworsky.

La synthèse de la parafuchsine, celle de quelques rosanilines isomères ou appartenant à d'autres séries, la préparation de carbures homologues du diphényltolylméthane, terminèrent ses premières études sur ce groupe important de dérivés du triphénylméthane.

Il les reprit quinze ans plus tard dans l'unique but d'étayer par des expériences et des synthèses nouvelles les conceptions qu'il se faisait de la constitution et de la fonction de colorants basiques dont la fuchsine est le type fondamental, conceptions auxquelles M. de Bæyer, l'éminent chimiste de Munich, vient de se rallier.

Entre temps, M. Rosenstiehl avait porté son attention sur les matières colorantes de la garance et déterminé la part qui revient à chacune dans le phénomène de la teinture. Ses recherches eurent comme conséquence l'étude des rapports qui existent entre la pseudo-purpurine et la purpurine, la synthèse de la purpurine, celle de la nitroalizarine et de divers autres dérivés qui se rattachent au groupe de l'anthracène.

Ses nombreuses études sur les composés azoïques n'ont pas été moins fertiles en résultats. Sa découverte du noir phénylène, celle non moins importante des multiples dérivés d'azoxyamines, qu'il fit en collaboration avec M. Nœlting, et qui devait aboutir à la série des couleurs connues sous le nom de *rouges de Saint-Denis*, les généralisations et les déductions auxquelles ses nouvelles recherches donnèrent lieu, ont montré que tous les Chapitres de la Chimie organique lui sont familiers et qu'à tous ceux qu'il a abordés M. Rosenstiehl a réussi à apporter sa contribution personnelle.

A cette longue énumération de titres il nous faudrait encore ajouter ses travaux sur la Chimie minérale et sur la Chimie physique, ses recherches sur la vision des couleurs, celles plus récentes sur la solubilité de la matière colorante rouge du raisin, sur la stérilité et les conditions de fermentation du jus des fruits, et l'ensemble des innovations et des perfectionnements de toute nature qu'il a introduits dans la pratique si délicate de la teinture et de l'impression.

Aussi votre Commission a-t-elle jugé à l'unanimité que l'œuvre, utile et féconde pour la Science, poursuivie pendant plus de quarante ans par M. Rosenstiehl, méritait une des plus hautes récompenses dont dispose l'Académie et elle vous propose en conséquence de lui accorder le prix Jecker.

Les conclusions de ce Rapport sont adoptées par l'Académie.

TRAVAUX DE CHIMIE MINÉRALE.

Sur un nouveau composé chloré de l'acide sulfurique.

Comptes rendus, t. XLVI, p. 991; t. LIII, p. 658;
Répertoire de Chimie appliquée, t. III, p. 435;
Répertoire de Chimie pure, t. IV, 1861, p. 60.

On sait que le chlorure de chromyle s'obtient en traitant un mélange fondu de chromate de potasse et de chlorure de sodium par l'acide sulfurique fumant. Pour me rendre compte du mécanisme de la réaction, j'ai fait agir le même acide sur le chlorure de sodium sec. Il s'est formé un chlorure volatil bouillant à 150°, répondant à la formule (en équivalents) S^2O^5Cl. Ce corps, en agissant sur le chromate sec, produit du chlorure de chromyle et, avec l'acétate de potasse, du chlorure d'acétyle.

Il est, d'après cela, un chlorurant énergique.

Sur le manganate de baryte.

Mémoires de l'Académie de Stanislas. Nancy, 1863, p. XXXVII et XLVIII.

La baryte anhydre, obtenue par la calcination du nitrate, présente souvent des colorations vertes. En cherchant la cause de cette coloration, j'ai trouvé qu'elle est due à la présence du manganèse dans la terre du creuset employé pour la fusion du nitrate.

En fondant un mélange de baryte hydratée, de nitrate de baryte et d'oxyde de manganèse pur, j'ai obtenu un manganate de baryte basique $Mn^2Ba^3O^9$ d'une belle couleur verte, que la maison de Charles Kestner, à Thann, a préparée en grand en vue d'en étudier les appli-

cations. C'était un *vert lumière*, ce qui la mettait en concurrence avec le vert Guignet. Sur étoffe fixée à l'albumine, elle ne s'est pas montrée résistante lors du vaporisage avec d'autres couleurs. Sa richesse en oxygène la rend instable. Étant exempte d'arsenic, elle a été employée en grand en Allemagne pour les papiers peints et fabriquée par la maison Schad à Berlin.

Le Mémoire sur cette matière colorante a été récompensé, en 1863, par l'Académie de Stanislas de Nancy, dans un concours pour le prix Bonfils. Il a obtenu la mention très honorable.

Recherches sur la préparation industrielle de la baryte caustique.

Société industrielle de Mulhouse, 7 avril 1869 (12 pages in-8° et un Tableau des solubilités de la baryte dans l'eau pour 23 températures différentes).

La préparation industrielle du manganate baryte, matière colorante du vert très pur, que j'avais découverte en 1862, n'était possible, économiquement, que si la baryte caustique était à un prix abordable.

Le procédé de préparation alors usité, calcination du nitrate, était trop coûteux.

C'est sur la désulfuration du sulfure de baryum qu'ont porté mes efforts.

J'ai étudié l'action des oxydes métalliques les plus accessibles et les plus faciles à régénérer :

Les essais à la chaux, l'oxyde manganeux, les oxydes hydratés du fer n'ont pas donné de résultats pratiques. D'une part, la désulfuration est incomplète; d'autre part, une certaine quantité de baryum est retenue chimiquement, soit sous forme de sulfure, soit sous forme d'oxyde, par ces réactifs. La perte varie de 17 pour 100 (pour la chaux) à 70 pour 100 (pour l'oxyde ferrique).

C'est l'hydrate de zinc qui a donné le meilleur résultat. Le travail donne de nombreuses analyses se rapportant à ces actions chimiques.

Ces recherches ont été commencées en 1864, au laboratoire de la Faculté des Sciences de Strasbourg et continuées au laboratoire de Mulhouse (École des Sciences appliquées) en 1865, puis les essais ont

été répétés sur une grande échelle, dans la fabrique de produits chimiques de Ch. Kestner, à Thann, pendant les années 1866-1867.

Le sulfure de zinc s'est révélé comme un excellent désulfurant. Il a trouvé une application plus étendue dans la fabrication de la soude par le procédé Leblanc où il a servi à désulfurer les dernières lessives de soude.

Dans la deuxième Partie de ce travail j'ai étudié :

1° La préparation continue du sulfure de baryum;

2° La régénération de l'hydrate de zinc;

3° Action de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré;

4° Action de l'acide chlorhydrique sur le mélange d'hyposulfite et de sulfure de zinc;

5° Préparation industrielle de l'acide sulfureux pur;

6° Action de l'oxyde ferrique sur la pyrite.

L'équation déterminée par des analyses minutieuses est

$$48Fe^2O^3 + 3FeS^2 = 33Fe^3O^4 + 6SO^2,$$

L'une des analyses a été publiée en commun avec M. Aug. Scheurer-Kestner;

7° Préparation de l'acide sulfureux à l'aide de sa dissolution aqueuse.

Composition du résidu de grillage du pyrite

(en commun avec M. Scheurer-Kestner),

Société chimique, Paris, 1868, t. IX, p. 43.

Ce travail a été déjà analysé dans ma Note sur la fabrication de la baryte caustique, à propos de la production industrielle d'acide sulfureux.

TRAVAUX DE CHIMIE ORGANIQUE.

MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse : 1874. Recherches sur la pseudopurpurine et ses dérivés colorants (Pli cacheté déposé le 15 février 1872, ouvert le 24 juin 1874), p. 444-448. Recherches sur la purpurine et quelques matières colorantes analogues, contenant le rapport sur la Note de M. de Lalande sur la synthèse de la purpurine. Séance du 30 septembre, p. 538-548. 1875. Recherches sur le rôle que jouent, dans la teinture, les diverses matières colorantes de la garance. Séance du 28 octobre, p. 55-64. 1877. Recherches sur les matières colorantes de la garance (*suite*). Séance du 30 mai, p. 595-603. 1879. Travail d'ensemble avec 3 tableaux et 1 planche, p. 409-524. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences :* 1874. Recherches sur les matières colorantes de la garance. T. LXXIX, p. 680. Sur la synthèse de la purpurine et quelques matières colorantes analogues. T. LXXIX, p. 764. 1879. Sur les spectres d'absorption de l'alizarine et de quelques matières colorantes qui en dérivent. T. LXXXVIII, p. 1194. 1882. Mémoire sur les matières colorantes de la garance. T. XCV, p. 711. 1883. Même sujet. T. XCVI, p. 465. — *Annales de Chimie et de Physique :* 1875. Recherches sur les relations qui existent entre les différentes matières colorantes de la garance et le rôle qu'elles jouent en teinture (premier Mémoire). 5e série, t. V, p. 311. 1876. Recherches sur les matières colorantes de la garance et ses substituts artificiels (deuxième Mémoire), 5e série, t. VII, p. 546. 1878. Matières colorantes de la garance (troisième Mémoire). 5e série, t. XIII, p. 248. 1879. Même sujet. 5e série, t. XVIII, p. 224. — *Bulletin de la Société chimique de Paris :* 1874. Matières colorantes de la garance. T. XXII, p. 571. 1875. Même sujet, leur rôle dans la teinture. T. XXIII, p. 204. Constitution de la pseudopurpurine. T. XXVIII, p. 407, et t. XXIX, p. 460.

A l'époque où j'ai entrepris ce travail, mon unique but était de déterminer les matières colorantes qui entrent dans la composition du rouge garancé.

A ce sujet les avis étaient fort partagés. Pour Schützenberger, le rouge garancé est formé par l'alizarine seule.

Pour Kuhlmann, Camille Kœchlin, l'alizarine pure est impropre à faire le rouge. Elle donne des nuances trop violacées.

Ils se demandaient quelle pouvait être la substance qui, associée à l'alizarine, produit un beau rouge.

Cela ne saurait être la purpurine « qui n'existe plus du tout dans le rouge garancé ».

L'apparition dans le commerce de l'alizarine faite par synthèse confirma le fait que l'alizarine pure ne produit que le beau violet, mais est impropre à faire le rouge.

Le Comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse avait résumé la situation dans son programme de prix : « Il faudrait rechercher quelle est la matière colorante ou quelles sont les matières colorantes qui, dans la garance, se joignent à l'alizarine pour former ces couleurs. »

J'ai voulu éclaircir cette situation.

J'ai préparé à l'état de pureté :

La pseudopurpurine, la purpurine ;
La purpurine hydratée, l'orange de garance ;
La purpuroxanthine, l'alizarine

et, en préparant ce corps, j'ai observé des métamorphoses qui constituent la partie scientifique de ce Mémoire. Puis j'ai étudié le rôle que jouent ces matières colorantes dans la teinture : c'est le côté pratique.

I. Les matières colorantes rouges étudiées sont au nombre de quatre :

1° La *pseudopurpurine* pour laquelle j'ai établi la formule $C^{15}H^8O^7$, qui est à substituer à celle proposée par MM. Graebe et Liebermann, $C^{14}H^8O^6$. Elle n'est pas une tétraoxyanthraquinone, mais un acide trioxyanthraquinonecarbonique.

2° La *purpurine*, $C^{14}H^8O^5$, dont la formule a été établie par MM. Graebe et Liebermann, d'après les analyses de Schützenberger et Schiffert.

3° La *purpurine hydratée* qui, d'après les mêmes auteurs, est $C^{14}H^8O^5 . 2H^2O$. Cet hydrate étant difficile à séparer de la purpurine, il y a incertitude quant au nombre de molécules d'eau combinée.

4° L'*alizarine* $C^{14}H^8O^4$, formule établie par Strecker par voie analytique et par Graebe et Liebermann par voie synthétique.

Les matières jaunes sont au nombre de trois :

5° L'*orange de garance* $C^{15}H^8O^6$ ou *munjistine*, formule établie

par Schunck et Roemer, et qui l'appellent acide *purpuroxanthocarbonique*.

6° La *purpuroxanthine* $C^{14}H^{8}O^{4}$, formule proposée par Schützenberger et confirmée par ce travail. Ce corps est isomère de l'alizarine.

7° L'*hydropurpuroxanthine* $C^{14}H^{10}O^{4}$, produit hydrogéné par addition, décrit pour la première fois dans ce travail.

Cette liste reproduit celle dressée par Schützenberger en 1864 et y ajoute deux corps, la munjistine et l'hydropurpuroxanthine, qu'on retrouverait probablement parmi ceux dont l'existence était douteuse alors.

Les individus chimiques qui font l'objet de ce Mémoire ont été préparés à l'état de pureté, et trois d'entre eux l'ont *été pour la première fois*. Ce sont : la pseudopurpurine, la purpuroxanthine et l'alizarine.

Parmi les autres, la purpurine a été obtenue absolument pure par Schützenberger, et la munjistine par Schunck et Roemer.

Enfin l'un d'eux n'a été obtenu que mélangé de purpurine : c'est la purpurine hydratée.

Les principales métamorphoses qui ont été signalées sont :

1° Dédoublement de la pseudopurpurine, par la chaleur seule, en acide carbonique et en purpurine

$$C^{15}H^{8}O^{7} = CO^{2} + C^{14}H^{8}O^{5}.$$

Cette réaction s'accomplit nettement et donne les rendements théoriques. Elle a servi à fixer définitivement la formule et la fonction chimique de la pseudopurpurine.

2° Destruction par l'eau chaude de la pseudopurpurine : l'action de l'eau est complexe. Les produits principaux sont la purpurine et son hydrate. On retrouve parmi les produits accessoires la munjistine et la purpuroxanthine.

Les deux derniers paraissent être les dérivés de réduction des précédents :

$$\underbrace{C^{15}H^{8}O^{7} - O}_{\text{Pseudopurpurine.}} = \underbrace{C^{15}H^{8}O^{6}}_{\text{Munjistine.}}$$

$$\underbrace{C^{14}H^{8}O^{5} - O}_{\text{Purpurine.}} = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Purpuroxanthine.}}$$

Ces réductions sont le résultat d'une action complexe dans laquelle une partie de la matière paraît agir comme réducteur en se détruisant; il se forme toujours des produits acides et incolores en petite quantité.

Il n'est pas impossible toutefois que la munjistine n'ait existé dans la pseudopurpurine et ne provienne de la garance. Cependant nos expériences n'autorisent pas absolument cette conclusion.

La formation de purpuroxanthine par l'action de l'eau bouillante sur la purpurine offre un exemple d'une pareille réduction, car elle ne saurait provenir de la munjistine que l'ébullition avec l'eau ne décompose pas.

3° Transformation de la purpurine en purpurine hydratée (matière orange de Schützenberger) :

Elle prend naissance par l'action de l'eau chaude sur la pseudopurpurine en même temps que la purpurine. Il s'en forme 15 pour 100.

On l'obtient pure par précipitation, soit de la solution de purpurine dans l'eau d'alun, soit de la solution alcaline, à l'aide d'un acide, à froid.

4° Enfin par l'action des agents *réducteurs* sur la *purpuroxanthine*, j'ai obtenu successivement les termes suivants :

$C^{14}H^{10}O^{3}$, hydropurpuroxanthine, matière colorante jaune;
$C^{14}H^{10}$, anthracène;
$C^{14}H^{12}$, bihydrure d'anthracène;
$C^{14}H^{16}$, hexahydrure.

Ces réductions ont été opérées par voie humide (acide iodhydrique et phosphore) et offrent le premier exemple de formation d'anthracène en dehors de l'action pyrogénée. Dans l'ordre des réactions inverses, on a observé les métamorphoses suivantes :

L'hydropurpuroxanthine, exposée à l'air, à froid, en solution alcaline, redevient purpuroxanthine

$$C^{14}H^{10}O^{3} + O = H^{2}O + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Celle-ci, en solution alcaline et à l'ébullition, s'oxyde à son tour et se transforme en purpurine. Cette transformation est la première synthèse partielle de la purpurine qui ait été faite.

[Elle remonte à 1872 (pli cacheté du 15 février, ouvert le 24 juin 1874; Société industrielle, Mulhouse, 1874, p. 447).]

A ce terme s'arrêtent les transformations synthétiques qui ont été faites.

La préparation de l'alizarine exempte de purpurine présente des difficultés. L'étude des travaux des chimistes qui ont écrit sur l'alizarine montre par le mode de préparation, les propriétés et les analyses, qu'ils ont eu entre les mains un produit renfermant la purpurine. Je ne suis arrivé à un produit pur que par la destruction de la purpurine en chauffant 10 parties d'alizarine commerciale, 1 partie de soude caustique et 100 parties d'eau à 200° C. pendant 7 heures dans un autoclave en acier. L'alizarine résiste à ce traitement.

Les principes immédiats de la garance ont été obtenus à l'aide de l'extrait préparé par le procédé E. Kopp.

Elle a conduit à six corps bien définis.

Mais d'après ce qui vient d'être dit quatre de ces corps résultent de la décomposition de la pseudopurpurine par l'action de l'eau chaude ou des dissolvants réputés les plus inoffensifs. On ne peut donc plus admettre *a priori* leur présence dans la garance, mais on doit les considérer comme des produits d'altération ultérieure.

Ce travail ramène les matières colorantes existant primitivement dans la garance à trois qui sont : la pseudopurpurine, la munjistine, l'alizarine. Les deux premières sont des acides oxyanthraquinone-carboniques (sans doute ortho, à cause de la facilité avec laquelle ils abandonnent CO^2).

Il est très probable que l'alizarine existe dans la garance aussi sous cette forme.

Le procédé Kopp (le seul rationnel qui ait été appliqué dans ce cas) consiste à retirer de la garance les matières colorantes à l'état de glucosides incolores, que l'on dédouble ensuite par la chaleur et l'eau acidulée.

« La purpurine (pseudo) se sépare la première et quand on porte à l'ébullition il se passe un phénomène très remarquable. *Il se dégage de l'acide carbonique* » en même temps que l'alizarine impure se précipite.

« Il faut entretenir l'ébullition pendant une à deux heures pour être certain de la transformation et la précipitation de toute l'alizarine verte ». (E. Kopp, *Répertoire de Chimie appliquée*, 1861, p. 92.)

Il résulte de ce qui précède que le glucoside de la pseudopurpurine se dédoublant aisément, l'acide purpurocarbonique n'est que partiellement décomposé, tandis que celui de l'alizarine, qui exige une ébullition prolongée, perd tout son acide carbonique.

Par cette discussion la composition immédiate de la garance se trouve ramenée, en ce qui concerne les matières chromogènes, à un plan d'une extrême simplicité. Elle renferme les glucosides hydrogénés de deux acides de même constitution, et qui diffèrent l'un de l'autre par un atome d'oxygène :

1° L'acide purpurocarbonique $C^{14}H^{7}(CO^{2}H)O^{5}$;
2° L'acide alizarocarbonique $C^{14}H^{7}(CO^{2}H)O^{4}$.

Ce dernier isomère à la munjistine.

C'est la grande instabilité de ces deux ou trois corps qui a embrouillé la composition immédiate de la garance, et qui a retardé pendant de longues années la connaissance de sa composition.

Ce résultat regrettable est dû à l'emploi de procédés d'analyse immédiate trop violents.

Applications.

1. La *garance* et la *fleur de garance* ne contiennent que de la pseudopurpurine et de l'alizarine, tout au moins quand elles sont à l'état frais.

La première est la plus abondante.

C'est elle qui constitue le principe colorant de la laque de garance, laque aluminique d'un beau rose, solide à la lumière, appréciée comme telle. Elle est une des couleurs les plus estimées pour la peinture à l'huile; ce qui est son unique emploi industriel.

Elle n'a pas encore été obtenue par synthèse; on continue à l'extraire de la garance.

2. Trois de ses propriétés chimiques donnent l'explication d'un certain nombre de faits constatés par la pratique et jusque-là inexpliqués.

3. Elle teint les mordants d'alumine en rouge et en rose violacés ressemblant à ceux de l'alizarine. Avec les mordants de fer elle produit un gris violacé très différent du beau violet de l'alizarine.

Ces couleurs tombent dans le bain de savon.

4. Elle ne teint les mordants que dans l'eau pure. En présence du carbonate de chaux (eau calcaire) elle forme un sel de chaux qui ne teint de plus à cause de son insolubilité. Si l'on teint avec de la garance et de l'eau calcaire, l'alizarine seule se fixe sur le mordant.

Ceci explique la différence constatée entre la garance d'Avignon (calcaire) et la garance d'Alsace (non calcaire) et rend compte de l'utilité de la craie dans ce cas.

La pseudopurpurine reste dans le résidu.

5. La pseudopurpurine ne devient utile pour la teinture que par sa transformation en purpurine, qui s'effectue aisément par l'emploi de la chaleur sèche, ou par l'eau bouillante.

En conséquence elle ne saurait exister dans le garanceux, la garancine, l'extrait de garance, la purpurine transformée de E. Kopp. Dans tous ces produits elle est remplacée par la purpurine.

Elle a été confondue tantôt avec l'alizarine à cause de la couleur de sa laque aluminique, tantôt avec la purpurine à laquelle elle a donné à tort la réputation d'instabilité. Dans la *Pinkoffine,* qui est une garancine surchauffée, la pseudopurpurine a été détruite totalement par une température à laquelle l'alizarine résiste. Ce produit commercial teint comme l'alizarine.

6. La *purpurine* teint le coton mordancé dans un bain d'eau distillée; l'addition de 1[éq] de calcium est avantageuse.

Dans l'eau calcaire la purpurine teint les mordants, mais une partie se précipite sous forme de laque insoluble.

Elle colore les mordants d'alumine en quatrième violet rouge; le mordant de fer prend une couleur violette qui est moins belle que celle produite par l'alizarine.

Contrairement à ce que l'on croyait à l'époque, ces couleurs sont solides au savon qui avive ces couleurs, et l'eau de savon bouillante

vire la nuance violacée en rouge vif et franc; le violet seul s'affaiblit.

Une solution alcaline de ferricyanure de potassium décolore le tissu teint en purpurine [1] : caractère qui distingue ces couleurs du rouge à l'alizarine et à l'isopurpurine.

7. La *purpurine hydratée* se comporte comme la purpurine sauf la nuance du rouge qui est, dès le début, d'un rouge franc.

8. L'*alizarine* teint les mordants d'alumine en une couleur qui, dans les cercles de Chevreul, est représentée par le violet rouge $\frac{1}{10}$ de rabat, et les mordants de fer en un violet bleu $\frac{2}{10}$ de rabat.

Cette nuance de violet est très recherchée.

La couleur de la laque aluminique n'a aucune valeur commerciale.

Dans l'eau distillée, l'alizarine ne sature pas les mordants; il faut la présence de 1éq de calcium pour 1éq de matière colorante.

Rouge garancé.

9. L'alizarine, autrefois considérée comme l'unique matière colorante utile dans la production du rouge garancé, n'est pas, à proprement parler, une *matière colorante rouge*. Sa laque aluminique possède une couleur qui n'est pas appréciée.

D'un autre côté, la purpurine ne donne pas de couleur instable, ainsi qu'on le croyait, pour l'avoir confondue avec la pseudopurpurine.

La nuance de sa laque aluminique est plus orangée que ne l'est le rouge garancé.

J'ai obtenu cette dernière nuance avec :

Alizarine............................	45 parties
Purpurine............................	55 »

Ces deux matières colorantes ne sont pas les seuls constituants du rouge garancé, ni l'alumine le seul mordant. Pendant la teinture, il se

(1) Wagner et Brandt, *Soc. ind. Mul.*, t. XLVI, p. 124-126.

fixe, en même temps, du calcium dont la présence à l'état dissous est nécessaire.

L'aluminium et le calcium s'y trouvent dans le rapport de $Al^4 Ca^3$.

Le rapport de la matière colorante et du corps gras introduit pendant l'opération du savonnage n'est pas connu.

NITRALIZARINE.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse : 1875. Orange d'alizarine (Rapport). Séance du 28 octobre, p. 243. 1876. Sur l'alizarine nitrée. Séance du 29 mars, p. 247. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* : 1876. Sur l'alizarine nitrée. T. LXXXII, p. 1455. Sur la nitralizarine. T. LXXXIII, p. 73. — *Annales de Chimie et de Physique* : 1887. Sur la nitralizarine. 5e série, t. XII, p. 519. — *Bulletin de la Société chimique de Paris* : Sur la nitralizarine. T. XXVI, p. 63.

En 1875, M. Strobel a observé qu'en plongeant un tissu teint en rouge garancé dans un flacon rempli de vapeurs nitreuses, la couleur de l'étoffe vire à l'orangé, couleur d'une grande résistance à la lumière et à l'eau de savon.

Je fus chargé d'étudier cette réaction par le comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse.

Le résultat de mes expériences fut publié le 26 octobre 1875 et 29 mars 1876.

Ces expériences ont établi :

1° Que la matière colorante orangée est une mononitroalizarine,

2° Que l'alizarine seule lui donne naissance,

3° Qu'on peut la préparer en exposant l'alizarine pure et sèche à des vapeurs d'acide hypoazotique.

Le travail donne le détail des analyses élémentaires qui établissent la formule $C^{14}H^7(AzO^2)O^4$.

Sa formation a lieu par l'équation

$$C^{14}H^7(H)O^4 + 2AzO^2 = AzO^2H + C^{14}H^7(AzO^2)O^4,$$

équation différente de celle qui donne naissance, en général, à des produits nitrés.

L'alizarine nitrée, en effet, se produit par double décomposition entre l'anhydride hypoazotique et l'alizarine sèche, que cette dernière soit d'ailleurs libre ou combinée.

Le travail donne, en outre, l'historique de la question, les propriétés générales, sa valeur comme matière colorante et son spectre d'absorption.

La nitroalizarine est une des matières colorantes les plus résistantes et s'associe au bleu indigo, au rouge garancé, au noir d'aniline dans l'article bon teint.

ANTHRAFLAVONE.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse : 1879. Recherches sur l'anthraflavone et l'acide anthraxantique. P. 496-520. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences :* 1876. Sur l'anthraflavone et un produit accessoire de la fabrication de l'alizarine artificielle. T. LXXXII, p. 1394. — *Annales de Chimie et de Physique :* 1878. Recherches sur l'anthraflavone et l'acide anthraxantique. 5e série, t. XV, p. 245. — *Bulletin de la Société chimique de Paris :* Anthraflavone et acide anthraxantique. T. XXVII, p. 80, et t. XXIX, p. 400 et 434.

Recherches sur l'anthraflavone et l'acide anthraxantique. — Tout en étudiant les matières colorantes de la garance j'ai dû examiner des corps artificiels offrant avec elles des analogies frappantes. Les premières publications ont été faites en 1874 (*Société industrielle de Mulhouse,* 1874, p. 538) à l'occasion du Rapport que je fis au Comité de Chimie sur la transformation de l'alizarine en purpurine réalisée par M. de Lalande.

C'est ainsi que j'ai étudié l'anthraflavone de Barth et Sennhofer, sa transformation en une tiroxyanthraquinone, identique avec l'isopurpurine;

La β-anthraflavone a été identifiée avec l'acide anthraflavique de Schunck et Roemer et avec l'acide anthraxantique de Ulrich et von Perger;

La transformation de ce corps en flavopurpurine.

Ce travail montre qu'en partant de l'acide benzoïque, transformé en acide métaoxybenzoïque, puis en anthraflavone, on arrive à des

isomères de l'alizarine et de la purpurine qu'on obtient d'autre part en partant de l'anthracène.

Cette circonstance donne la clef de la constitution de ces corps. Par synthèse les dérivés de l'acide oxybenzoïque contiennent des hydroxyles répartis dans les deux groupes C^6H^4 de l'anthracène

$$\underbrace{2[C^6H^4(OH)CHO^2]}_{\text{Acide oxybenzoïque.}} = 2H^2O + \underbrace{C^6H^3(OH)C^2O^2.C^6H^3(OH)}_{\text{Anthraflavones } \alpha \text{ et } \beta.}.$$

D'où il résulte encore que les purpurines correspondantes, l'iso et la flavopurpurine ont les hydroxyles répartis de même.

A cette répartition différente des hydroxyles correspond aussi une action différente des agents réducteurs. L'iso et la flavopurpurine se comportent comme des bioxyanthraquinones : elles forment des dérivés hydrogénés par addition qui se réoxydent rapidement à l'air; tandis que la purpurine est réduite en (purpuroxanthine) bioxyanthraquinone en perdant 1 atome d'oxygène et que l'anthragallol est réduit en alizarine.

Le travail se termine par un résumé général des connaissances alors acquises sur l'ensemble des bioxyanthraquinones, et trioxyanthraquinones connues, sur leurs réactions caractéristiques, leur manière de teindre, l'action des agents réducteurs et leur spectre.

Sur les spectres d'absorption des oxyanthraquinones et de la nitralizarine. — Le spectre des matières colorantes variant avec l'épaisseur de la couche traversée on a observé les spectres à travers une couche prismatique, dont l'épaisseur varie de 0 à un maximum encore transparent.

La comparaison des six spectres montre qu'à mesure que l'épaisseur de la couche augmente ce sont les rayons violets, puis le jaune, le vert et le bleu qui sont éteints. Les rayons rouges et les rayons bleus le sont en dernier lieu.

Indépendamment de ce caractère qui, pour le rouge, appartient à toutes les matières colorantes, chacune de ces anthraquinones a un spectre caractéristique.

RECHERCHES SUR LES FUCHSINES.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse : 1866. Rapport sur le Mémoire de M. Coupier sur la fabrication des couleurs dérivées du goudron de houille. Séance du 30 mai, p. 264. 1868. Recherches sur la composition immédiate de la toluidine liquide de M. Coupier et des anilines commerciales, p. 543. Études sur une matière colorante rouge contenue dans les fuchsines commerciales, p. 931. 1869. Toluène et alcaloïdes qui en dérivent, p. 194. 1871. Formation du rouge d'aniline, p. 217. 1893. Constitution de la fuchsine, p. 195. 1895. Même sujet, p. 98. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences :* 1866. Sur un alcaloïde nouveau, isomère de la toluidine, contenu dans les anilines commerciales. T. LXVII, p. 45. Réactions colorées de l'aniline, de la pseudotoluidine et de la toluidine. T. LXVII, p. 398. Recherches sur la constitution du toluène et des alcaloïdes qui en dérivent. T. LXVIII, p. 602. Études sur un isomère de la rosaniline contenu dans les anilines commerciales. T. LXVIII, p. 335. 1870. Sur les relations qui existent entre les acides amidés dérivés de l'acide benzoïque et les alcaloïdes dérivés du toluène. T. LXIX, p. 53. Sur le bromotoluène et les toluidines qui en dérivent. T. LXIX, p. 469. Sur la constitution de la pseudotoluidine. T. LXIX, p. 762. Sur la formation d'isomères en proportions définies. T. LXIX, p. 260. 1872. Sur une méthode de séparation des deux toluidines isomères. T. LXXIV, p. 249. 1876. Des difficultés que présente la préparation de l'aniline pure. T. LXXXII, p. 380. Sur les rosanilines isomères. T. LXXXII, p. 415. 1882. Sur les rosanilines homologues et les rosanilines isomères (en collaboration avec M. Gerber). T. XCIV, p. 1319. 1884. Sur le nombre probable des rosanilines homologues et des rosanilines isomères (en collaboration avec M. Gerber). T. XCVIII, p. 433. 1892. Influence du groupe méthyle substitué à un hydrogène benzénique, sur les propriétés de l'orthotoluidine. T. CXV, p. 180. — *Bulletin de la Société chimique de Paris :* 1868. Recherche de l'aniline. T. IX, p. 410. Constitution de la toluidine du commerce. T. X, p. 178. Présence dans les anilines du commerce d'un isomère de la toluidine. T. X, p. 192. 1869. Matière colorante isomère de la rosaniline. T. XI, p. 267, 287. Constitution du toluène et des alcaloïdes qui en dérivent. T. XI, p. 385. 1870. Bases dérivées du toluène. T. XIII, p. 69. Bromotoluène et pseudotoluidine (en collaboration avec M. Kiforoff) T. XIII, p. 122, 172. Formation simultanée d'isomères en proportions définies. T. XIV, p. 60. 1872. Séparation des toluidine isomères. T. XVII, p. 4. 1873. Nitrotoluènes. T. XIX, p. 470. Difficultés de la préparation de l'aniline pure. T. XXVI, p. 94, 95. Recherches sur la constitution des rosanilines isomériques. T. XXXI, p. 13; t. XXXIII, p. 342, 426; t. XXXIV, p. 675; t. XXXV, p. 162, 282; t. XXXVII, p. 1. 1888. Rouge de toluène et de xylène (en collaboration avec M. Gerber). T. XXXVI, p. 129. Conditions de formation des rosanilines. T. XXXIX, p. 533. Nombre probable des rosanilines homologues et des rosanilines isomères. T. XLI,

p. 418. — *Annales de Chimie et de Physique* : 1872. Recherches sur la formation du rouge d'aniline et sur quelques corps isomériques dérivés du toluène (*Thèse de Chimie* pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences). 4e série, t. XXVI, p. 189. Recherches sur le nitrotoluène. 4e série, t. XXVII, p. 433. 1876. Mémoire sur les rosanilines isomères. 5e série, t. VIII, p. 176.

Les impuretés contenues à l'insu des chimistes dans les matières premières qu'ils emploient favorisent quelquefois d'intéressantes découvertes qui donnent naissance à de grandes industries.

La fabrication de l'alizarine artificielle et celle des fuchsines sont dans ce cas.

Si l'alizarine de la garance n'était pas naturellement mélangée de purpurine, elle n'eût jamais été considérée comme la matière colorante rouge par excellence et l'on n'eût pas songé à en faire la synthèse.

Et si l'alizarine artificielle n'avait contenu dès le début des isomères de la purpurine, elle n'eût pu remplacer celle de la garance. C'est ce qui résulte du précédent travail.

De même, si l'aniline employée par Verguin avait été pure, il n'eût pas obtenu le rouge d'aniline, qui exige pour sa formation la présence de toluidine (para), ainsi que Hofmann l'a démontré en 1863, démonstration qui fut complétée en 1866 par Coupier, qui donna la preuve que l'aniline n'est même pas indispensable. Il mit dans le commerce une toluidine, dérivée du toluène pur, donnant à elle seule de meilleurs rendements que les mélanges d'aniline et de paratoluidine et parfaitement propre à la fabrication du rouge.

Cependant la toluidine de Coupier non plus n'était pure. Elle contenait de 50 à 60 pour 100 d'un alcaloïde liquide qui n'était pas de l'aniline, et, sans la présence de ce corps, elle eût été impropre à la fabrication de la fuchsine. Ces derniers faits sont les premières constatations par lesquelles a débuté mon travail qui, commencé en 1866, a été continué jusqu'en 1884, époque à laquelle il est arrivé à sa conclusion définitive.

Dans cet intervalle, les recherches ont été conduites dans trois directions différentes :

1° Analyse immédiate de la toluidine liquide de Coupier, décou-

verte de l'*orthotoluidine;* sa comparaison avec la paratoluidine, son rôle dans la production de matières colorantes.

2° Études sur le toluène, les nitrotoluènes isomères; découverte de l'*orthonitrotoluène.*

3° Fuchsines obtenues à l'aide du mélange d'aniline, de paratoluidine et d'orthotoluidine et à l'aide de ces trois alcaloïdes mélangés deux à deux. Démonstration de l'existence de plusieurs fuchsines.

L'une d'elles, celle obtenue par la paratoluidine et l'aniline, dont la formation a été constatée en premier lieu par Hofmann, qu'il a confondue avec la fuchsine ordinaire en C^{20}, a été étudiée et caractérisée par moi.

Elle a servi à E. et O. Fischer à découvrir le carbure fondamental de ces corps, le triphénylméthane, et à fixer définitivement la constitution et la formule exacte des diverses rosanilines correspondant aux fuchsines décrites par moi.

Il en est résulté la démonstration que les trois fuchsines étaient des homologues.

Cette découverte m'a permis à mon tour de démontrer l'existence et de préparer une série de rosanilines homologues et de rosanilines isomères (en commun avec M. Gerber), de préparer quelques carbures correspondants, et de tracer le cadre renfermant le nombre possible des isomères et des homologues, travail qui a été confirmé plus tard par M. Noelting qui a préparé quelques rosanilines dont l'existence avait été prévue.

PREMIÈRE PARTIE.

FORMATION DES FUCHSINES.

I. — Nitrotoluènes et toluidines isomères.

1. Nitrotoluène. — Le toluène, *quelle que soit son origine,* donne naissance simultanément à deux dérivés isomères.

Le premier, *connu* à l'époque, fond à $+52°$ et bout à $237°$.

Le second, *nouveau*, est liquide et bout à $218°$. Il n'a pas été obtenu entièrement privé de son isomère.

La proportion relative varie entre deux limites.

A l'action chimique la plus énergique correspond la formation de 66 pour 100 de paranitrotoluène pour 34 pour 100 d'ortho dérivé.

A l'action chimique la moins énergique correspondent les proportions inverses.

L'acide nitrique sur lequel l'action chimique du toluène est épuisée est $(AzO^3H)^2.3H^2O$. Il en résulte que la réaction se passe entre 3^{mol} *de toluène* et 5^{mol} d'acide nitrique :

$$5(AzO^3H) + 3C^7H^8 = \underbrace{C^7H^7AzO^2}_{\text{para.}} + 2\underbrace{(C^7H^7AzO^2)}_{\text{ortho.}}.$$

Les *nitrotoluènes* offrent le *premier* cas de *formation simultanée d'isomères* en *proportions définies*.

2. Étude comparée des deux toluidines. — A chaque nitrotoluène correspond une amine.

Au nitrotoluène solide correspond la *paratoluidine* découverte par Muspratt et Hofmann, fondant à $45°$.

Au nitrotoluène liquide correspond l'*orthotoluidine*, corps liquide comme l'aniline et jusque-là confondu avec elle.

Sels de paratoluidine. Dosage volumétrique. — L'oxalate est le plus remarquable. Son insolubilité dans l'éther a permis de créer une méthode d'analyse volumétrique pour doser la paratoluidine dans un mélange d'amines. C'est grâce à elle qu'on a pu étudier avec soin la proportion de nitrotoluènes isomères se formant simultanément.

Cet oxalate est acide. On ne peut former d'oxalate neutre comme avec l'orthotoluidine.

Le sel se produit entre autres quand on mélange en solution éthérée des quantités équivalentes d'oxalate neutre d'orthotoluidine et de paratoluidine. 1^{mol} de cette dernière déplace 2^{mol} d'orthotoluidine. Dans ce cas le mélange d'une amine avec un sel neutre produit un sel acide.

Soumise au traitement qui donne le noir d'aniline, la paratoluidine produit *un brun* très solide.

L'orthotoluidine a été obtenue par réduction du nitrotoluène liquide; en traitant par l'hydrogène naissant une bromotoluidine préparée avec le nitrobromotoluène cristallisé; en réduisant par l'acide iodhydrique l'acide anthranilique (orthoamidobenzoïque); par la distillation sèche du même acide; par la distillation rapide de l'indigo avec la potasse caustique.

Elle se caractérise par sa facilité à former des matières colorantes en s'oxydant à froid. Cette propriété a été cause d'un accident étudié plus loin.

3. Séparation des deux toluidines. — Plusieurs méthodes ont été décrites, fondées soit sur la différence de solubilité des oxalates dans l'eau, la saturation fractionnée, l'orthotoluidine étant déplacée de ses sels par la paratoluidine; opération suivie d'une distillation par entraînement à la vapeur d'eau (procédé qui a été employé industriellement pendant quelque temps); par la cristallisation des chlorhydrates de leurs dissolutions sursaturées.

4. Réactions colorées distinctives de l'aniline, de l'orthotoluidine, de la paratoluidine. — Ces réactions ont rendu de grands services dans le courant du travail en permettant une analyse qualitative rapide des mélanges.

Elles ont été fondées sur l'emploi de l'*éther*, de l'eau et du chlorure de chaux, d'une part, ou sur l'emploi de l'acide *sulfurique bihydraté* qui donne une grande sûreté de travail; car un acide plus concentré ou moins concentré change les colorations et diminue leur stabilité.

(*Voir* Mémoires originaux.)

Rosanilines et fuchsines isomères.
Rosanilines et fuchsines homologues.

5. Rôle des toluidines dans la formation des rosanilines. — La constatation de la présence de l'orthotoluidine dans les anilines com-

merciales a fait voir que l'histoire de la rosaniline est plus complexe qu'on ne l'avait pensé au début.

Il en résulte la certitude de l'existence de plusieurs rosanilines; notion qui a été agrandie à mesure que l'on a appris à connaître de nouveaux isomères ou homologues des deux toluidines.

Avant 1871, j'avais préparé déjà trois rosanilines, différentes par leur origine et par leurs aptitudes diverses à produire par substitution les *bleus d'aniline* qui ont joué alors et qui jouent encore aujourd'hui un rôle important en teinture.

Je renvoie à ma thèse de Chimie (1871) pour le détail de ees études.

Le point eapital à retenir c'est qu'à cette époque on avait préparé les rosanilines suivantes :

1° Celle résultant d'un mélange de paratoluidine et d'aniline (appelée plus tard *pararosaniline*);

2° Correspondant au mélange de paratoluidine et d'orthotoluidine (rouge de toluène de Coupier);

3° Correspondant au mélange d'aniline et des deux toluidines (rosaniline étudiée et analysée par A.-W. Hofmann).

Si cette dernière est la plus importante industriellement, la première présente de l'intérêt paree que, grâce à elle, E. et O. Fischer ont pu préparer le triphénylméthane, hydrocarbure fondamental de cette série de corps. Par là, la constitution des rosanilines fut établie, et il a été possible de poursuivre ce travail dans le but de déterminer le nombre *des isomères et des homologues possibles*. Avec le concours de M. Gerber, nous avons préparé les rosanilines suivantes :

$C^{19}H^{19}Az^{3}O$ obtenue par 1^{mol} de paratoluidine et 2^{mol} d'aniline;

$C^{20}H^{21}Az^{3}O$ rosaniline ordinaire étudiée par Hofmann, obtenue par l'oxydation du mélange des trois alcaloïdes;

$C^{21}H^{23}Az^{3}O$ rouge de toluène dérivé de 1^{mol} de para avec 2^{mol} d'orthotoluidine; son leucodérivé et l'hydroearbure.

$C^{22}H^{25}Az^{3}O$ rouge de xyléne et son hydroearbure fondamental $C^{22}H^{22}$ le tricrésylméthane, fondant à 73° et distillant à 377° C., résultant de 1^{mol} de α-mètaxylidine et de 2^{mol} d'orthotoluidine.

Une cinquième rosaniline, homologue supérieure, a été obtenue par

l'oxydation de l'α-métaxylidine et de 2^{mol} de γ-métaxylidine, dont l'hydrocarbure n'a pas pu être préparé à cause de la rareté de la matière première. Elle contient probablement 24^{atm} de carbone.

Une rosaniline préparée avec 1^{mol} de métaxylidine et 2^{mol} d'aniline, renferme 20^{at} de carbone et est identique avec la deuxième. C'est le procédé qui la donne le plus abondamment et dans le plus grand état de pureté.

6. Conditions de formation des rosanilines. Nombre probable. — Les alcaloïdes aptes à engendrer des rosanilines forment trois classes :

1° Ceux qui possèdent un groupe CH^3 en para vis-à-vis du groupe AzH^2.

Ce sont : la paratoluidine, l'α-métaxylidine, la mésidine et la pentaméthylbenzine.

Chauffés, soit seuls, soit deux à deux, ils ne produisent pas trace de matière colorante rouge. Mélangés avec une amine de la deuxième classe, ils en produisent dans les conditions normales de la fabrication industrielle.

2° Dans la deuxième classe se trouvent les amines dans lesquelles ni la place para ni la place méta, vis-à-vis de AzH^2, ne sont occupées par le groupe CH^3.

Elles sont au nombre de trois, savoir : l'*aniline*, l'*orthotoluidine*, la *γ-métaxylidine*. Ces alcaloïdes, chauffés, soit seuls, soit deux à deux avec l'acide arsénique, ne produisent pas de matière colorante rouge, mais ils en produisent mélangés avec un alcaloïde de la première catégorie.

3° Enfin, dans la troisième classe, se trouvent les alcaloïdes dans lesquels la place méta est occupée par CH^3 ; tels sont la *métatoluidine* et la *xylidine symétrique* et tous leurs homologues et isomères qui ne sont pas des paradérivés à noyau phénylique moins méthylé ; en tout dix amidométhylbenzènes, remplissent ces conditions.

Pour la deuxième catégorie, une incertitude se présentait et qui ne pouvait être levée alors, les alcaloïdes nécessaires à la vérification n'étant pas accessibles. Quelques années plus tard cette difficulté disparut, et c'est M. Noelting qui a définitivement écarté cette incertitude.

La question était de savoir si tous les homologues de l'orthotoluidine faisaient partie de cette deuxième catégorie. Nous avons dit que la métatoluidine appartenait à la troisième catégorie, c'est-à-dire qu'elle était impropre à faire partie de la molécule de la rosaniline.

Or, la plupart des homologues de l'orthotoluidine sont nécessairement aussi des homologues de la métatoluidine dès que le groupe CH^3 occupe l'une des positions 3 ou 5 ou toutes les deux à la fois.

Était-ce la position *ortho occupée par* CH^3 qui déterminait la faculté d'entrer dans la molécule, ou était-ce l'absence de CH^3 aux places 3 et 5 qui y rendait apte?

La réponse de l'expérience a été nette :

C'est la position *méta* occupée qui caractérise la troisième catégorie.

En conséquence, on ne doit compter que sur dix amines de la première, et trois de la seconde classe.

La rosaniline la plus élevée de la série est celle obtenue avec 1^{mol} de pentaméthylbenzine et 2^{mol} de γ-métaxylidine

$$C^{11}H^{17}Az + 2C^8H^{11}Az + 3O = C^{27}H^{35}Az^3O + 2H^2O.$$

Caractères distinctifs. — La différence entre deux termes consécutifs de la série est très faible. Elle ne s'accentue que quand on compare les termes extrêmes. A mesure que la molécule se complique, le chlorure est plus soluble dans l'eau, cristallise plus difficilement, teint la laine en un violet rouge de plus en plus violacé; le point d'ébullition du carbure correspondant s'élève.

L'action de l'aniline qui, pour les premiers termes, produit des matières colorantes bleues si estimées, devient moins marquée. La quantité d'ammoniaque dégagée par le fait de la substitution diminue et les matières colorantes obtenues ne teignent plus qu'en violet bleu.

Quand on réfléchit à la difficulté qu'on a rencontrée pour distinguer les trois premiers termes de la série au point qu'ils ont été confondus avant ces recherches, on peut se rendre compte des difficultés plus grandes encore qu'on rencontre pour distinguer les termes supérieurs, et il y aura bien des cas où l'isomérie sera confondue avec l'identité.

DEUXIÈME PARTIE.

CONSTITUTION DES FUCHSINES.

Recherches sur la constitution des fuchsines et des matières colorantes analogues, par l'étude de leurs sels acides (*Société industrielle de Mulhouse*, 1893, p. 195-205; *Société chimique de Paris*, t. IX, p. 117; *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 194). — Sur la constitution des fuchsines. T. IX, p. 833. — Réclamation de priorité au sujet de la constitution des fuchsines [*Bulletin de la Société chimique de Paris* (nouvelle série), T. XI, p. 212; t. XII, p. 998]. — Sur les dérivés ammoniés de l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane, de son carbinol et de ses éthers mixtes (*Société chimique de Paris*, 3e série, t. XIII, p. 546-581; *Comptes rendus*, t. CXX, p. 192).

Sels polyacides des fuchsines.

Si la constitution des rosanilines a été bien établie par les travaux de E. et O. Fischer, il n'en est pas de même de celle des fuchsines. Au lieu d'écrire logiquement

$$\underbrace{(AzH^2.C^6H^4)^3 \equiv C - OH + ClH}_{\text{Rosaniline.}} = \underbrace{(AzH^2.C^6H^4)^3 \equiv C - Cl + H^2O}_{\text{Fuchsine.}}$$

ils ont adopté la formule

$$(AzH^2.C^6H^4)^2 = \underset{\diagdown\diagup\ AzH.HCl.}{C - C^6H^4}$$

La préoccupation de ces auteurs était d'exprimer à la fois la constitution chimique et la propriété de la molécule d'être colorée.

Ce double but a conduit à des complications que j'ai signalées en 1880, en envisageant les deux points de vue chimique et physique.

J'ai montré les avantages de la formule qui, sans contrainte, découle de la constitution assignée par eux à la rosaniline.

En 1889, je l'ai appuyée de preuves expérimentales suivantes :

En faisant agir, sur les fuchsines sèches, les gaz chlorhydrique et bromhydrique secs, j'ai préparé sept sels acides et saturés correspondant à quatre fuchsines auxquels l'analyse a assigné la formule typique

$$(ClHAzH^2C^6H^4)^3 \equiv C - Cl$$

analogue au chlorhydrate de leucaniline

$$(ClHAzH^2C^6H^4)^3 \equiv C - H.$$

D'après cela la molécule rosaniline possède deux fonctions basiques : celle d'alcool et celle d'une triamine. La première des deux qui entre en réaction est la fonction alcool, fait d'accord avec l'observation de A.-W. Hofmann : « les prédilections de la rosaniline sont monobasiques ».

Dérivés ammoniés.

La matière première qui a servi à ces recherches est le violet cristallisé, qui est une fuchsine hexaméthylée

$$Cl - C \equiv [C^6H^4Az(CH^3)^2].$$

Quand on dissout cette fuchsine dans un alcool, l'addition d'une solution concentrée de soude caustique y provoque un précipité incolore qui n'est pas un carbinol mais l'éther mixte correspondant : le radical de l'alcool fait partie de la nouvelle molécule.

Si l'on désigne par A, le groupe moléculaire $C^6H^4Az(CH^3)^2$ qui traverse inaltéré toutes ces réactions, ces corps sont représentés par la formule

$$A^3 \equiv C - OM$$

formule où M représente le radical alcoolique.

Le Tableau suivant résume l'ensemble des corps qui ont été préparés et étudiés dans ce travail qui comprend trois matières colorantes et

onze dérivés incolores :

Corps colorés.	Corps incolores — colorables par double décomposition.	Corps incolores — non colorables par double décomposition.
$A^3 \equiv CCl$	$A^3 \equiv C - H$	$(ICH^3A)^3 \equiv C - H$
$A^3 \equiv CI$	$A^3 \equiv C - OH$	$(ICH^3A)^3 \equiv C - OH$
$A^2 = C \begin{cases} ACH^3I \\ I^3 \end{cases}$	$A^3 \equiv C - OCH^3$	$(ICH^3A)^3 \equiv C - OCH^3$
	$A^3 \equiv C - OC^2H^5$	$(ICH^3A)^3 \equiv C \quad OC^2H^5$
	$A^3 \equiv C - OC^5H^{11}$	$(ICH^3A)^3 \equiv C \quad OC^5H^{11}$
	$A^2 = C \begin{cases} ACH^3I \\ OCH^3 \end{cases}$	

Les dérivés iodométhylés ont été obtenus à froid (tandis que dans les travaux de mes devanciers la méthylation a été faite à chaud et sous pression, condition inutile), en présence de l'eau par l'action de l'iodure de méthyle, qui a été épuisée, sur la leucobase, son carbinol et ses dérivés méthylés.

L'oxyde d'argent transforme ces iodométhylates en bases énergiques, qui peuvent être dosées alcalimétriquement (ce qui n'est pas possible pour les carbinols), propriété qui a été utilisée pour déterminer le nombre des groupes ammoniés qui se trouvent dans la molécule.

Dans le corps suivant, matière colorante verte, voisine du *vert d'aniline,*

$$(HA)^2 = C \begin{cases} ACH^3I \\ I \end{cases}$$

il n'y a qu'un groupe A qui soit ammonié.

Il présente un intérêt particulier à cause des fonctions multiples qu'il cumule.

L'iode y est sous trois formes différentes.

Par l'action à froid de l'oxyde d'argent il devient

$$A^2 = C \begin{cases} ACH^3OH \\ OH \end{cases}$$

corps qui est à la fois diamine par A^2, alcool par OH, base ammoniée par ACH^3OH.

La fonction basique la plus énergique appartient à ce dernier groupe. La fonction alcool est développée à un degré tel que les acides n'agissent plus à froid, il faut le concours de la chaleur pour produire la fuchsine

$$A^2 = C\begin{matrix}\diagup A\,CH^3Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix}.$$

La conclusion générale de ce travail est qu'aux sels triacides des fuchsines correspondent les dérivés triammoniés des rosanilines.

Les corps de cette série où Cl, I est uni au carbone méthanique sont colorés, ceux où cette place est occupée par H, OH, OCH^3 sont incolores, et dans ceux où le groupe amidé est remplacé par le groupe ammonié, les acides n'agissent plus sur le groupe : C — OH.

Ce travail signale une confusion entre les dérivées ammoniés des leucobases et ceux du carbinol faite par A.-W. Hofmann et M. Girard.

En faisant cette distinction dès 1880, nous avons pu régénérer (à l'usine Poirrier) les matières colorantes, à l'aide des dérivés incolores, perdus jusqu'alors, qui se forment en si grande quantité lors de la fabrication du vert d'aniline, du violet benzylé, des bleus d'aniline; leur formation inévitable causait de grandes pertes.

La régénération eût été impossible si ces corps avaient appartenu à la classe des leucanilines.

TROISIÈME PARTIE.

Réponse aux objections.

Société chimique de Paris, t. XVII, 1897, p. 373. — *Société chimique de Paris*, t. XVII, 1897, p. 193. — *Société chimique de Paris*, 3e série, t. XV, 1896, p. 883 et 952. — *Société chimique de Paris*, 3e série, t. XIII, p. 964-966.

La publication de ces travaux provoqua des objections de la part des partisans de la formule quinonique ou imidée de la fuchsine. La partie expérimentale n'en fut pas attaquée, mais on chercha à démontrer que les faits signalés n'ont pas la portée que je leur ai attribuée,

J'ai répondu à toutes ces objections par de nouvelles recherches expérimentales toutes les fois que les faits connus n'y suffisaient pas.

I. — Réponse aux critiques portant sur l'action de l'acide chlorhydrique.

Quinone. — MM. Fischer et Jennings (*Deut. chem. Ges.*, p. 2221 et suiv.) rappellent que la quinone fixe 1^{mol} ClH, alors qu'elle n'est même pas un amido dérivé.

Ma réponse a été qu'en fixant ClH, la quinone cesse d'être quinone, et devient hydroquinone chlorée

$$C^6H^{11}O^2 + ClH = C^6H^3Cl(OH)^2,$$

composé dont l'eau ne régénère plus la quinone, tandis que la fuchsine est régénérée de son sel acide. Cet argument est une inadvertance.

2. Les imido-éthers et les rosanilines. — M. Miolati fait observer que les imido-éthers de Pinner fixent 2^{mol} de ClH, alors qu'ils ne contiennent qu'une fois le groupe AzH^2 (*Deut. chem. Ges.*, t. XXVI, p. 221, et t. XXVIII, p. 1701; *Gazz. chim. ital.*, t. XXV, p. 2).

L'auteur n'a pas développé son argument, autrement il aurait vu que la formule de constitution de Pinner montre précisément que 1^{at} de chlore se fixe sur le carbone méthanique comme dans les rosanilines. Son argumentation s'applique cependant mieux aux auramines qu'aux rosanilines; car les auramines forment des bases anhydres comme les imido-éthers, et comme eux elles perdent leur atome d'azote sous forme d'ammoniaque quand on traite leurs sels par l'eau.

Le fait était connu pour l'auramine.

J'ai démontré ailleurs que la leuco-auramine subit très facilement la même décomposition (*Soc. chim. de Paris*, t. XI, 1894, p. 403).

Le fait de former des bases anhydres distingue essentiellement les imido-éthers des rosanilines qui sont inconnues à l'état anhydre,

C'est le fait fondamental perdu facilement de vue par les partisans des formules de E. et O. Fischer et de Nietzki, *basées précisément sur l'hypothèse de l'existence de rosanilines anhydres*.

3. Le prétendu tétrachlorhydrate de leucaniline. — La fuchsine fixant 4^{mol} d'acide ClH, quoiqu'elle ne contienne que 3^{at} d'azote, ce fait forme un argument de première valeur en faveur de la formule proposée par moi. M. Miolati a pensé le détruire par la préparation d'un *tétrachlorhydrate de leucaniline*, « constatation qui retire à l'observation de Rosenstiehl toute signification théorique » (*Deut. chem. Ges.*, t. XXVIII, p. 1701; *Gazz. chim. ital.*, t. XXV, 1895, p. 2).

Dans son travail expérimental l'auteur cependant oublie de mettre, en regard de la quantité de ClH donnée par l'analyse, celle qu'exige la formule du tétrachlorhydrate.

Le petit Tableau suivant montre de quelle approximation M. Miolati se contente pour réfuter une conclusion établie par l'analyse de sept sels acides différents avec un écart maximum de $\frac{1}{59}$:

	Calcul pour le tétrachlorhydrate.		Expérience.		Calcul pour le trichlorhydrate.
Cl..........	32,64		28,3		26,68
Différence....		−4,34		+1,62	

L'écart entre le calcul et l'expérience est de $\frac{1}{7}$. Aussi pour l'expliquer, l'auteur prend le parti d'admettre 1^{mol} d'eau dans la formule proposée par lui, sans l'appuyer par une analyse élémentaire complète.

En opposition avec cette manière de procéder je rappellerai que je n'ai appuyé mes conclusions que sur des sels anhydres.

Dans mes expériences sur les sels iodammoniés analogues aux sels acides, il s'est trouvé que l'un des sels, séché à froid dans le vide, renfermait 3^{mol} d'eau dont l'existence était prouvée par l'analyse élémentaire complète.

La dessiccation à chaud altérait ce sel au-dessous de 100°. Je l'ai chauffé alors *à 150° dans un courant d'iodure de méthyle*, et c'est ainsi qu'il a été obtenu anhydre et l'analyse élémentaire a confirmé la formule

$$(ICH^3C^6H^{14})^3 \equiv C - O.CH^3.$$

On cherche en vain dans les Mémoires de mes contradicteurs des preuves d'une pareille rigueur.

II. — Réponse aux critiques tendant à prouver que les fuchsines ne sont pas des éthers mais des sels.

Les preuves expérimentales invoquées dans cette discussion sont de deux sortes :

Les unes tirées des propriétés *physiques*, les autres tirées des propriétés *chimiques* des éthers.

I. Propriétés physiques. Hydrolyse des fuchsines. — La conductibilité électrique des dissolutions a été étudiée et produite avec insistance par M. Miolati (*Deut. chem. Ges.*, t. XXVI, p. 1788, et t. XXVIII, p. 1696).

Les chiffres obtenus par lui ne sont ni franchement ceux qui caractérisent les sels, ni ceux qui caractérisent les éthers, et indiquaient qu'il y avait là un point obscur à examiner (*Soc. chim. de Paris*, t. XV, p. 1229-1313).

Ce résultat a été atteint par le travail expérimental :

« *Sur l'action de l'iodure de méthyle sur les solutions aqueuses du violet cristallisé, du vert malachite et du bleu méthylène.* »

L'action a lieu à froid sur des solutions au $\frac{1}{500}$. L'analyse immédiate des produits de la réaction montre que dans ces trois cas les solutions aqueuses se comportent comme si elles étaient *partiellement hydrolysées;* elles contiennent à la fois la matière colorante inaltérée, puis de l'acide libre et de la base libre correspondante dont le dosage précis a été effectué. Il l'a été grâce à la formation des iodométhylates, qui ont été transformés en bases par l'oxyde d'argent et déterminés volumétriquement comme tels.

Dans toutes ces expériences, la balance des matières en présence a été exactement faite, et la limite des erreurs possibles établie expérimentalement : tel est le dosage de la quantité d'oxyde d'argent qui se dissout dans l'eau ; la quantité d'iodure de méthyle hydrolysée pendant la durée de chaque expérience.

Résultats :

1° En prenant pour point de départ le violet cristallisé $A^3 \equiv C - Cl$, l'action principale est représentée par

$$A^3 \equiv C - Cl + CH^3I = A^3 \equiv C - I + CH^3Cl.$$

Il y a double décomposition sans hydrolyse préalable de l'iodure de méthyle. La réaction s'accomplit sur 46,7 pour 100 de la matière.

2° Une partie de l'iodure de méthyle est hydrolysée par l'eau et agit sur la chlorhydrine

$$A^3 \equiv C - Cl + IH = A^3 \equiv C - I + ClH.$$

Cette réaction s'accomplit sur 13,8 pour 100 de la matière.

3° $A^3 \equiv C - Cl$ est décomposé par l'eau et produit

$$A^3 \equiv C - OH + ClH.$$

Réaction subie par 16,1 pour 100 de la matière.

4° Le carbinol $A^3 \equiv C - OH$ s'unit à 3^{mol} CH^3I et forme le dérivé iodammonié $[ICH^3A]^3 \equiv C - OH$.

5° Le chlorure de méthyle formé par double décomposition dans 1° s'hydrolyse partiellement et produit un peu de ClH. Cette quantité représente $\frac{1}{7}$ de la quantité d'acide formée.

Pour le détail des opérations je renvoie au Mémoire original.

Conclusion : l'eau décompose les fuchsines en base et en acide, existant simultanément en solution en même temps que la matière colorante inaltérée ; dès lors, la mesure de la conductibilité ne donne plus d'argument que l'on puisse invoquer pour décider la question si l'on est en présence d'un éther ou d'un sel.

II. Propriétés chimiques. Influence de l'hydrolyse sur les doubles décompositions et définition des éthers. — Celles-ci ont été produites par M. Tortelli (*Deut. chem. Ges.*, t. XXVI, p. 1702-1704).

L'argument consiste à dire que les fuchsines en solution aqueuse subissent la double décomposition comme les sels, et que le chlore dans une fuchsine peut être totalement précipité sous forme de chlorure d'argent, avec la même facilité que dans le chlorure de sodium.

A ces arguments j'ai répondu par les Notes :

« *Sur la différence entre éthers et sels à propos de la constitution des fuchsines.* »

« *Hydrolyse de l'iodure de méthyle.* »

1. L'iodure de méthyle, éther bien caractérisé, qui réagit lentement au nitrate d'argent, à cause de son insolubilité dans l'eau, agit plus vite s'il est en solution aqueuse. Il y a hydrolyse préalable, et c'est l'acide iodhydrique qui réagit sur le nitrate d'argent ; en présence de ce dernier l'hydrolyse est accélérée. Rapide au début, elle se ralentit à la fin, ce qui est conforme aux lois de l'hydrolyse.

Ce point a été particulièrement étudié (*Soc. chim. Paris,* t. XV, p. 964-966).

La triphénylchlorhydrine réagit instantanément avec le nitrate d'argent, car l'eau la décompose

$$(C^6H^5)^3 \equiv C - Cl + H^2O \ = \ (C^6H^5)^3 \equiv C - OH + ClH.$$

Quoique éther incontestablement elle se comporte comme un sel.

Les autres éthers se placent entre ces deux extrêmes.

2. S'il y a des éthers qui réagissent à la manière des sels, il y a des sels qui réagissent aussi lentement que les éthers. Tels sont : les *acétochlorures de fer de M. Scheurer-Kestner* (*Soc. chim.*, 1863, p. 343 et 344); *la double décomposition n'est complète qu'au bout de 12 heures;*

Les *iodométhylates décrits précédemment,* où l'action, rapide au début, se ralentit au point qu'à la fin il faut le concours de la chaleur pour la rendre complète (*Soc. chim.*, t. XIII, p. 554-558).

Les sulfates de chrome de M. Recoura, sels entièrement minéraux et où l'acide sulfurique réagit aussi peu avec les sels de baryum que ne le fait l'éther méthylsulfurique.

3. *La double décomposition rapide n'est donc pas plus un caractère appartenant exclusivement aux sels, que la double décomposition lente ne caractérise les éthers.*

4. L'éther ne se reconnaît pas à ses réactions mais uniquement à son origine.

Dans l'une et l'autre classe de corps un acide se trouve saturé en tout ou en partie.

Si l'acide est saturé par *un alcool*, le corps résultant *est un éther*.

Si l'acide est saturé par un *oxyde métallique* ou par une *base azotée, c'est un sel*.

Dans l'éther le corps électronégatif est uni à 1^at *de carbone;* directement si l'élément est halogène; par l'intermédiaire de l'oxygène si le radical est oxygéné.

C'est le *radical acide* uni directement au *carbone méthanique* qui caractérise *l'éther*.

Cette Note démontre donc par les faits mis en évidence :

Que la facilité avec laquelle la solution aqueuse d'un composé précipite avec les réactifs de l'acide dont il renferme le radical ne permet pas de distinguer un sel d'un éther;

Qu'avec les éthers la double décomposition, selon les lois de Berthollet, est précédée de l'hydrolyse;

Qu'avec les sels à double décomposition lente, cette réaction n'a lieu que sous l'influence d'agents hydratants (eau, excès d'acide, chaleur);

Que, pour les sels, les choses se passent comme si l'hydrolyse préalable était nécessaire pour que la double décomposition fût possible.

QUATRIEME PARTIE.

Relations entre la constitution chimique et la coloration.

Société chimique de Paris, t. XI, mars 1894, p. 213-216. — *Société industrielle de Mulhouse*, mars 1894, p. 181-200. — *Société chimique de Paris :* Sur la stabilité du tétraméthyldiamidodiphénylhydrol, 1894. T. XIII, p. 275. De la coloration bleue que prend la leuco-auramine au contact des acides, 1894. T. XI, p. 403. — *Société chimique de Paris*, 3e série, t. IX, p. 638 et t. XV, p. 960.

En imaginant la formule de constitution qui faisait des fuchsines des dérivés imidés, E. et O. Fischer avaient surtout en vue d'exprimer, par la double liaison imaginée par eux, la cause de la coloration.

Ils avaient été précédés par Graebe et Liebermann dans cette voie (*D. ch. G.*, t. I, 1868, p. 106).

Pour ces derniers, la quinone était $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$ et l'anthraquinone $C^{14}H^8\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$; la destruction de ce double lien était pour eux concomitant de la décoloration. L'hydroquinone $C^6H^4\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ est, en effet, incolore.

Ces vues théoriques n'ont pas été confirmées dans la suite.

La formule Nietzki $\underbrace{(AzH^2C^6H^4)^2 = C = C^6H^4 = AzH}_{\text{Rosaniline anhydre.}}$ en remplaçant la formule E. et O. Fischer, conserve cette liaison double, toujours dans le dessein d'exprimer, outre la constitution, la propriété physique de la coloration. Dans leurs objections contre la formule d'après laquelle les fuchsines sont les éthers d'un alcool tertiaire amidé, ils lui ont constamment fait le reproche de ne pas exprimer la coloration.

C'est pour répondre à ce reproche que j'ai publié l'étude sur *la dissymétrie de fonctions* qui va être analysée.

Les objections qui y ont été faites ont formé l'objet d'un examen approfondi. De nouvelles recherches expérimentales ont éclairci et éliminé définitivement les cas douteux.

Détermination du groupement atomique qui différencie les dérivés colorés des dérivés incolores du méthane deux ou trois fois phénylé.

L'examen a porté sur l'ensemble des dérivés colorés, qu'ils soient ou non considérés comme matières colorantes, ainsi que sur les matières incolores dont ils dérivent ou qui en dérivent par des réactions simples.

Richter en 1888 (*D. ch. G.*, t. XXI, p. 2477) a préparé le composé $[C^6H^4(AzO^2)]^3 \equiv CH$, qui est incolore, et le dérivé sodique

$[C^6H^4(AzO^2)]^3 \equiv CNa$ qui est coloré; les comparant à la leucaniline et à la fuchsine, il a montré que la coloration a lieu quand, aux groupes $C^6H^4AzO^2$ qui sont acides, se trouve opposé un radical métallique, uni au carbone méthanique; de même dans le cas de la fuchsine et de la leucaniline.

Il n'a pas donné à cette proposition le développement qu'elle comporte.

J'ai montré que cette proposition s'applique à tous les composés amidés, hydroxylés, ainsi qu'aux phtaléines.

Ce n'est que quand on arrive aux dérivés sulfonés des rosanilines (dits *fuchsines acides*) que cette règle cesse d'être applicable. Par la sulfonation le radical phénylique amidé $-C^6H^4AzH^2$, jusque-là basique, devient acide dans $-C^6H^3(SO^3H)AzH^2$.

Et ce n'est qu'à cette condition que la matière sulfonée est colorée; à l'état alcalin elle est incolore comme la rosaniline.

Mais cette contradiction n'est qu'apparente.

Il y a une condition de plus à énoncer pour que la règle exprime fidèlement les faits : il *faut que* AzH^2 *soit dans la position* PARA *vis-à-vis du carbone méthanique*.

En 1892 (Conférence à la *Société chimique de Paris*, p. 41) Noelting a fait remarquer que les *matières colorantes triphénylméthaniques sont des dérivés du* PARAAMIDO (ou PARAOXY) *phénylcarbinol et de ses produits de substitution*.

En réunissant les propositions de V. v. Richter et celle de Noelting en une seule, on peut dire que les matières colorées dérivées du méthane sont toutes :

1° Phénylées deux ou trois fois;

2° Parasubstituées au moins une fois, le plus souvent deux fois;

3° Que la coloration a lieu quand, dans la molécule ainsi constituée, le groupe placé en *para* est en opposition de fonctions avec celui qui est soudé au carbone méthanique.

En envisageant les dérivés du méthane diphénylé et disubstitué en para, la formule générale devient

$$\left(\underset{(4)}{R}^{(\pm)}C^6H^4\right)^2 = \underset{(1)}{C}\begin{matrix} \diagup A \\ \diagdown R^1(\pm) \end{matrix}$$

symbole dans lequel R est AzH^2, OH, AzO^2, et R_1 un radical de

fonctions opposées, savoir un radical d'acide dans le cas de AzH^2, ou un radical basique dans les deux autres. Le radical A peut être du phényle plus ou moins substitué, amidé, hydroxylé, sulfoné, nitré en para ou ailleurs.

C'est donc l'opposition de fonctions des radicaux groupés autour de C qui correspond à la coloration et tout ce qui tend à diminuer cette opposition diminue aussi la coloration.

Cette dissymétrie correspond au point de vue optique à un effet plus énergique que la dissymétrie de figure. Cette dernière produit la déviation du plan de la lumière polarisée, tandis que la première est concomitante de l'extinction plus ou moins complète de séries entières de radiations lumineuses.

Cas douteux.

En étudiant la littérature relative à la classe de corps passés en revue plus haut, on rencontre des cas douteux. Leur étude expérimentale a eu pour effet de les faire rentrer dans le cas général.

Nathanson et Muller (*D. ch. G.*, t. XXII, p. 1879) ont signalé une combinaison de tétraméthyldiamidodiphénylhydrol et d'acide chlorhydrique qui est incolore, comme l'hydrol lui-même.

Ils expriment la formule de ce composé par

$$\begin{matrix} ClHA \\ A \end{matrix} \Big> C \Big< \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix},$$

formule dans laquelle A représente $[C^6H^4Az(CH^3)^2]$. Ce sel est un monochlorhydrate.

Je rappelle que j'ai préparé et analysé le trichlorhydrate

$$(ClHA)^2 = C \Big< \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}.$$

Le monochlorhydrate, incolore à froid, devient bleu par la chaleur quand on le chauffe en solution aqueuse.

Cette modification a donné lieu à des interprétations très compliquées de la part des partisans de la formule Nietzki, de même que la coloration bleue que prend la leuco-auramine au contact des acides.

Je démontre que le composé bleu est une fuchsine

$$A^2 = C\begin{smallmatrix}\diagup Cl \\ \diagdown H\end{smallmatrix},$$

chlorhydrine du diphénylhydrol diamidé et tétraméthylé.

Ce corps étant très altérable et se décomposant aisément, même à froid, en fournissant comme produit principal la leucobase du violet hexaméthylé

$$A^3 \equiv C - H$$

n'a pas été isolé ni analysé. Mais j'ai décrit et analysé une combinaison avec le chlorure de plomb

$$A^2 = C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown Cl.PbCl^2\end{smallmatrix},$$

qui est anhydre, cristallise bien, possède l'éclat mordoré des matières richement colorées, et que l'eau décompose en chlorure de plomb et en une solution de chlorhydrine, d'un beau bleu.

La *leuco-auramine*, qui est incolore, se colore en bleu au contact de l'acide acétique; ce fait, d'une leucobase formant un sel coloré, était signalé comme inconciliable avec les règles que j'avais déduites de l'étude des dérivés colorés du méthane phénylé et amidé.

J'ai prouvé que les acides dédoublent à froid la leuco-auramine nettement en sel ammoniac et en chlorhydrine de l'hydrol

$$A^2 = C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown AzH\end{smallmatrix} + 4ClH \quad = \quad \underbrace{(ClHA)^2}_{\text{Bichlorhydrate de la chlorhydrine.}} = C\begin{smallmatrix}\diagup H \\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} + AzH^4Cl,$$

caractère qui rapproche ce corps des imido-éthers.

Ici encore l'objection faite était basée sur un fait incomplètement observé.

Sur le cyanhydrate de rosaniline de Hugo Müller.

Cette Note répond à des objections faites par E. Fischer et Jennings (*D. ch. G.*, t. XXVI, 1893, p. 2221) et par Tortelli (*Gaz. chim. ital.*, t. XX, fasc. II).

Le cyanhydrate de rosaniline de Hugo Müller étant, d'après les propres travaux de E. Fischer et Jennings, un triphényl *acétonitrile* amidé

$$[(AzH^2)C^6H^4]^3 \equiv C - CAz,$$

n'est plus un dérivé du triphénylméthane et n'a rien de commun avec les fuchsines.

En somme, l'objection qui m'a été faite n'est qu'une simple inadvertance.

Autres Notes relatives aux fuchsines.

Société chimique de Paris.

Sur les produits d'oxydation du tétraméthyldiphénylhydrol. T. XIII, p. 273.

Le diphénylhydrol

$$A^2 = C\left\langle\begin{matrix}H\\ OH\end{matrix}\right.,$$

[A étant $C^6H^4Az(CH^3)^2$], oxydé en présence d'eau, de bioxyde de plomb et d'un acide, donne comme produit final la benzidine

$$\begin{matrix}C^6H^4.Az(CH^3)^2\\ |\\ C^6H^4.Az(CH^3)^2\end{matrix},$$

d'après l'équation

$$A^2 = C\left\langle\begin{matrix}H\\ OH\end{matrix}\right. + O^2 \quad = \quad A^2 + CO^2 + H^2O.$$

Le carbone méthanique est simplement éliminé et les deux groupes phényliques se soudent en *para*.

La formation de cette benzidine a lieu toutes les fois que l'on oxyde une leucobase de cette classe, par le bioxyde de plomb, pour la transformer en fuchsine correspondante.

Sa formation explique les pertes que l'on subit en fabrication. Cette benzidine se trouve dans les résidus insolubles de l'opération.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.

1894. Formule chimique des fuchsines acides, p. 408-413.
1895. Parallélisme de fonctions qui existe entre la rosaniline et son dérivé sulfoné, p. 105.
Constitution du bleu patenté, p. 239.

Bulletin de la Société chimique de Paris.

Sur les propriétés basiques des rosanilines et de leurs dérivés sulfonés. T. XIII, p. 427.
Sur quelques réactions propres aux fuchsines et aux carbinols amidés. T. XV, p. 327-340.

RÉSUMÉ.

Les fuchsines sont les éthers d'un alcool aromatique tertiaire amidé.

La *fonction éther* est déterminée par la liaison du carbone méthanique avec l'élément halogène ou le radical d'acide par l'intermédiaire de l'oxygène.

Elle n'est déterminée par aucun caractère chimique ni physique.

Les fuchsines sont hydrolysées partiellement par l'eau.

Leur dissolution aqueuse renferme à la fois du carbinol et de l'acide libres.

Acide et carbinol ont été dosés, ce dernier par une méthode nouvelle.

En même temps que les fuchsines sont éthers, elles sont amines au même degré que les leucobases correspondantes.

Ce qui est dit des sels acides est vrai pour les dérivés ammoniés.

Dans cette classe de corps, la propriété d'être colorée est liée à l'*opposition de fonction* des radicaux groupés autour du carbone méthanique, particularité mise en relief par ce travail.

Si ces radicaux possèdent mêmes fonctions, les corps sont incolores.

Les radicaux qui déterminent, dans le groupe phényle, la fonction chimique sont ceux substitués en *para*, et la sulfonation même n'en modifie pas le sens.

SUR LA RÉDUCTION DES MATIÈRES COLORANTES

AZOÏQUES NITRÉES.

Société chimique de Paris, t. XXV, p. 697. — *Comptes rendus,* t. CXXXII, p. 985; t. CXXXIV, p. 553 (en commun avec M. Suais); t. CXXXIV, p. 606 (avec M. Suais).

1. En 1887, nous avons découvert, M. Nœlting et moi, le *rouge Saint-Denis,* belle matière colorante, teignant le coton sans mordant, et jouissant de la propriété de supporter l'action des acides sans rien perdre de son éclat. Elle était obtenue en diazotant la méta-azoxyorthotoluidine et en copulant le diazo dérivé avec l'α-sulfo et l'α-naphtol. Ce mode de préparation était coûteux à cause du prix élevé de l'azoamine qui était obtenue en partant de la métanitro-orthotoluidine que l'on traitait par la poudre de zinc dans une lessive caustique.

Les rendements étaient mauvais, l'insolubilité des réactifs occasionnait des réactions secondaires.

2. D'où l'idée de faire la condensation en partant de *composés entièrement solubles* (1), ce qui fut réalisé en copulant la nitramine diazotée avec le sulfonaphtol. On obtient ainsi une matière colorante azoïque, qui en milieu alcalin, en présence de glucose comme réducteur, se convertit quantitativement en *rouge Saint-Denis,* c'est-à-dire en dérivé d'azoxyamine. En possession de cette méthode, il fut aisé de la généraliser, et l'on constata ainsi que les *paranitramines conduisent à des matières azoïques, bleues ou violettes,* que les *métanitramines conduisent à des dérivés de couleur rouge* variant du ponceau au carmin, qui sont toutes dérivées d'azoxyamines; les *ortho-*

(1) *Brevet français* 202673 (1889).

nitramines conduisent au contraire *à des matières incolores d'une tout autre classe*.

Il résulte de ce qui précède qu'on peut faire subir aux nitramines copulées les métamorphoses que subissent les nitramines libres, mais avec beaucoup plus de facilité. Il est tout aussi aisé d'obtenir par cette voie les azoamines à l'état de liberté.

3. *Préparation d'azoamines libres* (¹). — Quand on traite une couleur d'azoxyamine en milieu alcalin par une plus forte dose de glucose, on n'obtient pas la matière colorante de l'azoamine, mais l'*azoamine libre*; méthode tout à fait générale et donnant de bons rendements.

4. *Préparation d'azoxyamines libres*. — Enfin, si l'on veut avoir à son tour l'*azoxyamine libre*, on part d'une matière colorante d'azoxyamine, et l'on y fait agir l'hydrosulfite de soude (travail fait en commun avec M. Suais). En traitant la matière azoïque nitrée par un bisulfite à chaud, c'est la nitramine qui est mise en liberté.

Enfin on sait que les azoxyamines traitées par l'acide sulfurique concentré subissent une transposition telle que l'oxygène combiné à l'azote rentre dans l'un des deux radicaux phényliques, et donne des dérivés d'oxyazoamines mixtes; cette réaction s'accomplit avec la même facilité sur les matières colorantes azoïques.

5. *Préparation de pseudoazimidobenzols substitués*. — Quant aux dérivés des amines orthonitrées, la réduction en fait des corps incolores qui sont des pseudoazimidobenzols substitués. C'est une méthode générale à rendements quantitatifs qui permet de préparer de nombreux représentants de cette classe de corps jusqu'ici assez difficilement accessibles.

(¹) *Brevet français* 203 418 (1890).

TRAVAUX SUR LA VINIFICATION.

1897. *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 566; t. CXXVIII, p. 1050; t. CXXX, p. 195.
1902. *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 119 et 1378.

De la solubilité de la matière colorante rouge du raisin et de la stérilisation des jus de fruits (1895).

En chauffant entre 45° et 60° C., dans une atmosphère d'acide carbonique, divers fruits et jus de fruits les faits suivants sont constatés :

1° Contrairement à ce qui est admis, la matière colorante rouge du raisin et des fruits en général, contenue dans la pellicule, est soluble dans le jus du fruit, même avant toute fermentation ;

2° Que l'action de l'air insolubilise la matière colorante par oxydation, et que l'action de l'air est en même temps l'une des causes du goût de cuit;

3° Qu'en tenant compte de ces données on peut préparer des conserves de moût possédant la couleur, la saveur et l'arome des fruits à l'état frais;

4° Que par l'action des ferments cultivés, ces moûts se transforment en vins et en cidres d'une qualité supérieure à ceux que donne le même fruit par les procédés actuels.

Ce travail a été le point de départ d'une application intéressante. A l'heure actuelle des milliers d'hectolitres de vins ont été préparés par cette méthode; ces vins sont supérieurs aux témoins, comme couleur, corps, richesse alcoolique, finesse, bouquet et bonne tenue.

Une médaille d'or obtenue lors de l'Exposition de 1900 a donné à ces résultats la consécration du jugement des hommes les plus compétents.

De la multiplication des levures, sans fermentation en présence d'une quantité limitée d'air et de l'action des tanins et des matières colorantes sur l'activité des levures. — Une levure (apiculaire ou elliptique), cultivée exclusivement sur jus de pomme, perd la faculté de faire fermenter ce dernier. Mais la levure conserve la propriété de se reproduire dans ce milieu.

Quand on ajoute de la gélatine au jus de pomme de manière à précipiter tout ce qui est précipitable, la même levure retrouve la propriété de faire fermenter ce jus. Le travail donne la preuve que ce n'est pas l'addition de matière apportée par la gélatine qui invigorise la levure, mais la disparition des corps insolubilisés par elle, qui sont évidemment des substances analogues au tanin.

Le fait intéressant, c'est la constatation que des deux modes d'activité des levures, reconnus par Pasteur, c'est la faculté de reproduction qui s'éteint en dernier, quand on affaiblit la vitalité de la levure.

L'action entravante des matières astringentes est due à un phénomène de teinture. La levure absorbe ces matières; elle absorbe de même, à froid, un grand nombre de matières colorantes, jusqu'à 8 pour 100 de son propre poids. Elle décolore à froid des dissolutions contenant 3 pour 100 d'acridine, thionine, safranine et rosaniline. Elle absorbe de même la matière colorante rouge du raisin, pendant et après la fermentation qu'elle enlève au vin, partiellement.

Par cette teinture l'activité de la levure est affaiblie comme ferment.

TRAVAUX RELATIFS A LA TEINTURE.

De la nature des forces qui interviennent dans la teinture.

Société industrielle de Mulhouse, 1893, p. 411.
Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XI-XII, 20 janvier 1894, p. 44.

Cette Note a été rédigée sous forme de Rapport sur une Communication de M. Léo Vignon intitulée : *Sur les différentes théories relatives aux phénomènes de la teinture,* dans laquelle l'auteur se déclare partisan de la théorie chimique, adversaire de la théorie mécanique, et appelle l'attention sur le rôle que la dissociation peut jouer dans la teinture.

Le Rapport montre que la théorie chimique et la théorie mécanique de la teinture s'excluent à tort, vu que dans la teinture il y a toujours adhérence entre la couche colorante et la fibre. Que cette adhérence, cas particulier de la cohésion, entre toujours en jeu, car elle est la condition essentielle pour qu'il y ait teinture.

L'art du teinturier consiste à chercher les conditions qui font naître l'adhérence.

Un de ces moyens, mais non le seul, est donné par l'attraction chimique exercée par la substance de la fibre soit pour la matière colorante, soit pour *un mordant* pouvant entrer en combinaison avec la matière colorante.

L'attraction chimique, en fixant la matière colorante sur la fibre, laisse à cette matière colorante ses propriétés chimiques, sauf une : par sa combinaison avec la fibre elle a perdu sa *solubilité*. Et du degré d'insolubilité réalisé dépend la solidité de la teinture.

Pour montrer ce que vaut l'objection qui consiste à dire que la combinaison entre fibre et matière colorante ne saurait s'opérer selon des rapports atomiques, je cite l'exemple d'une pièce d'argent noircie par les émanations sulfureuses. Elle est teinte en noir, et cette tein-

ture ne manque pas de solidité. Or ici la matière teignante est le sulfure d'argent, combinaison chimique effectuée selon les rapports atomiques des corps en présence. La fibre est représentée par le métal. Mais le corps colorant ne forme qu'une faible partie de la masse totale. En envisageant les masses relatives, l'analyse chimique ne pourrait constater des rapports atomiques. Il en est de même de la fibre. Il y a combinaison d'une couche très mince de fibre avec la matière colorante, et il est heureux que la combinaison ne se fasse pas avec toute la masse, la fibre pourrait perdre sa ténacité.

La Note conclut en disant que les forces en présence sont :

1° L'adhérence ou cohésion, qui est toujours en jeu;

2° Les forces chimiques, qui viennent en seconde ligne. Elles interviennent souvent, mais ne paraissent pas indispensables.

Et la teinture peut se définir ainsi :

C'est l'opération qui consiste à couvrir la fibre textile d'une couche parfaitement adhérente d'une substance colorée, qui souvent est une combinaison d'une portion de la fibre avec une matière colorante.

Recherches sur le noir d'aniline.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse : Recherches sur la production du noir d'aniline et sur le chlorate d'ammoniaque comme agent d'oxydation, 1865, p. 436. Note sur le rôle du cuivre dans la fabrication du noir d'aniline, 1865, p. 481. Noir d'aniline : Priorité en faveur de Lightfoot, 1876, p. 137. Sur la théorie de la formation du noir d'aniline, 1876, p. 238-243. — *Annales de Chimie et de Physique :* Sur le noir d'aniline, 5e série, t. VIII, 1876, p. 561. — *Comptes rendus,* t. LXXXI, 1875, p. 1257. *Bulletin de la Société chimique de Paris,* t. V, 1866, p. 235; t. XXV, p. 291 et 356.

Trois substances sont employées simultanément pour produire industriellement le noir d'aniline sur tissu par voie d'impression : un chlorate, un sel d'aniline, un sel métallique.

La formule primitive de Lightfoot indiquait le chlorate de potasse, le chlorhydrate d'aniline et un sel soluble de cuivre.

Des accidents de fabrication amenèrent des modifications ultérieures.

La plus importante et on peut dire décisive fut le remplacement du

chlorure de cuivre soluble par le sulfure de cuivre, insoluble, perfectionnement dû à M. Charles Lauth. A partir de ce moment l'emploi du noir d'aniline prit une grande extension.

C'est sur *le rôle du cuivre* dans la formation du noir qu'ont porté mes premières recherches et ceci à la suite d'un accident de fabrication causé par l'emploi du chlorate d'ammoniaque préconisé par moi. L'instabilité de ce chlorate à l'état sec m'avait fait penser que ce sel dispenserait de l'emploi du cuivre. Mais il s'est trouvé, lors de l'impression de grandes séries de pièces par la maison Dollfus, Mieg et Cie, que les dernières imprimées étaient moins noires que les premières.

En recherchant les causes de l'accident, j'ai trouvé que le mélange proposé par moi ne développait du noir que s'il avait été en contact avec du cuivre. Imprimé à la planche il ne formait pas de noir. En touchant l'étoffe fraîchement imprimée et encore humide, avec une planche portant un relief en cuivre, le noir se développait aux endroits touchés.

L'accident du travail en grand était dû à la pénurie du cuivre, qui ne pouvait pas se dissoudre assez vite par l'attaque des auges et des rouleaux, qui sont, on le sait, en cuivre, bronze ou laiton.

L'étude approfondie de la réaction montra :

1° Que le cuivre est nécessaire, mais que 2^{g} par litre suffisent largement;

2° Que le cuivre n'agit pas comme intermédiaire par le transport de l'oxygène [1], ainsi que cela a lieu dans l'oxydation du cachou;

3° Mais qu'il agit comme intermédiaire entre le chlorate et l'aniline en formant du chlorate de cuivre instable, abandonnant des oxydes du chlore qui transforment l'aniline en noir.

La preuve de ce dernier fait fut donnée en montrant que des étoffes imprégnées de sel d'aniline se teignent en noir dans une atmosphère contenant du chlore et ses divers oxydes.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les acides hypochlorique et chloreux.

---

[1] Ce point a été étudié (*loc. cit.*, 1865, p. 481) tout particulièrement dans ses conséquences.

Ici il n'y a plus de contact avec le métal.

Il fut en outre prouvé qu'à la température où l'on développe d'habitude le noir (vers 30° C.) le chlorate d'ammoniaque sec ne dégage pas de gaz chloreux. Mais qu'il suffit de petites quantités de cuivre ou de vanadium pour obtenir ce dégagement.

Que le chlorate de cuivre pur le forme très régulièrement.

A l'occasion de ces expériences il fut constaté que le noir se développe sur soie et sur laine quand on emploie les gaz chloreux, ce qui n'a pas lieu en imprimant le mélange employé pour le coton.

Le noir se développe en plusieurs phases :

1° Formation d'éméraldine; matière qui vire au noir bleu par les alcalis; au noir vert par les acides;

2° Formation du noir bleu, ne virant plus au vert par les acides, ce qui est la conséquence de son mode de formation qui a lieu dans un milieu acide.

En résumé, le noir d'aniline se produit, sur coton, laine et soie, toutes les fois que le sel d'aniline est placé dans un milieu déshydrogénant tel que l'oxygène actif, le chlore, les composés oxygénés du chlore qui sont à un degré d'oxydation inférieur à celui de l'acide chlorique; 2° que les mélanges employés pour noir d'aniline contenant un chlorate et le sel de l'un des métaux actifs, ont pour effet de produire sur place et lentement les corps précédemment nommés, effet qui est dû à la grande altérabilité des chlorates de ces métaux à la température des étendages.

Ce travail montre l'influence considérable de petites quantités de métal, produisant un résultat industriel par une action chimique, répétée un nombre de fois indéfini, mais s'accomplissant simultanément sur de petites quantités de matière première jusqu'à leur épuisement.

Études complémentaires sur la formation du Rouge d'aniline.

Société industrielle de Mulhouse, 1871, p. 217.

Un accident se présentant fréquemment pendant la production du noir d'aniline sur étoffe imprimée, a motivé ces recherches. Très sou-

vent les parties blanches se colorent en rose dans les étendages. Cette coloration constitue un grand ennui dans la fabrication. Elle se présente avec des intensités différentes sur diverses pièces imprimées et traitées en même temps, et ne se présente pas pour d'autres tissus exposés dans le même étendage. Ce qui prouve que l'une des causes réside dans le tissu.

Il n'a pas été difficile de caractériser la nature de la matière colorante, qui présente toutes les réactions de la fuchsine.

Or les éléments nécessaires pour la formation de ce corps sont présents dans l'atmosphère des étendages à oxyder.

D'ailleurs, si l'on imprime sur tissu des solutions faibles et épaissies de sels de paratoluidine, d'aniline, d'orthotoluidine et qu'on les expose à l'atmosphère tiède et humide des chambres à oxydation, les parties imprimées ne tardent pas à se colorer : la paratoluidine en jaune, l'aniline et l'orthotoluidine en rose.

Ce sont donc ces deux dernières amines qui fournissent la substance de la matière colorante. Or, elles existent abondamment dans l'atmosphère des chambres à oxyder, quand ces dernières sont remplies de pièces imprimées pour noir d'aniline.

Restait à trouver la substance contenue dans le tissu, et qui favorisait par sa présence la formation de la fuchsine.

L'expérience a prouvé que cette substance est un acide. En effet, en imprimant sur coton blanc un acide étendu délayé dans un épaississant, et qu'on expose le tissu à l'étendage contenant les vapeurs d'aniline, la coloration se développe sur la partie imprégnée d'acide.

C'est donc la présence d'acide libre dans le tissu qui cause l'accident, et il suffit de passer les tissus, avant impression, dans un bain alcalin, de laver, pour que les fonds restent blancs.

Or, la dernière opération du blanchiment est un passage en acide, suivi d'un lavage.

L'imperfection du lavage laissait des quantités variables de cet acide dans le tissu.

La cause de l'accident étant connue, il devint de règle de terminer le blanchiment par un passage en bain alcalin suivi du lavage final. Les établissements de blanchiment ont rapidement adopté cette pratique, et l'accident disparut.

Brun de toluidine.

Pli cacheté, déposé le 15 décembre 1872, ouvert le 27 février 1884.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1884, p. 368.

La paratoluidine pure, fondant à 45° C., substituée à l'aniline dans la fabrication du noir, donne naissance à une couleur bois très vive, qui est un mélange de deux matières colorantes : l'une jaune, soluble dans l'eau, l'autre brune et insoluble, d'une solidité comparable à celle du noir d'aniline. Ce brun, grâce à sa solidité, a été employé par la maison Thierry-Micg et C[ie] dès 1869; il a été associé au rouge garancé, au noir et au gris d'aniline, et il a résisté aux opérations de la teinture, du savonnage et de l'avivage.

Du rôle des acides dans la teinture des matières colorantes de la garance.

Société industrielle de Mulhouse, 1876, p. 112-120; 1875, séance du 27 octobre. — Influence des acides dans la teinture avec les matières colorantes de la garance et ses substituts artificiels. Recherches sur le rôle des acides dans la teinture avec l'alizarine et ses congénères (*Comptes rendus*, t. LXXXII, 1876, p. 86). — Rôle des acides dans la teinture de la garance et de ses substituts artificiels (*Société chimique de Paris*, t. XXV, p. 53).

Cette Note est relative au rôle de l'acide carbonique en dissolution dans l'eau qui sert à la teinture.

Son rôle consiste à empêcher la formation de laques calcaires insolubles qui causeraient une perte de matière colorante.

Cette perte est moindre en grand que dans l'essai de laboratoire, parce que, dans le premier cas, il faut plus de temps que dans le second pour la diffusion dans l'air de l'acide carbonique dissous dans l'eau du bain.

On évite la perte en petit en faisant passer dans le bain, pendant la teinture, un courant d'acide carbonique.

La laque d'alizarine est plus aisément décomposée par cet acide que la laque de purpurine.

L'acide acétique peut remplacer l'acide carbonique avec avantage,

et l'acétate de chacun peut remplacer le carbonate. On sait qu'avec ce dernier il est impossible de faire deux teintures successives dans le même bain. Avec l'acétate de chaux, au contraire, on peut teindre indéfiniment dans la même eau et réaliser une économie de temps et de matière colorante.

Le nitrate et le chlorure de calcium cèdent aussi du calcium à la laque aluminique pendant la teinture ; mais l'acide mis en liberté provoque bientôt une réaction inverse qui limite le phénomène, et la teinture est incomplète.

La Note donne des exemples numériques.

Mémoire sur la fabrication du Rouge d'Andrinople, présenté par M. Jenny, traduit de l'allemand, avec le concours de plusieurs membres du Comité de Chimie (*Société industrielle de Mulhouse*, 1868, p. 747-843). — C'est un Traité complet de la teinture en rouge, telle qu'on la pratiquait avant la fabrication de l'alizarine artificielle.

TRAVAUX DE PHYSIQUE THÉORIQUE.

Sur la nature de la force motrice qui produit les phénomènes d'endosmose.

Comptes rendus, t. LXX, 1870, p. 617.

Le phénomènes d'endosmose et d'exosmose, découverts par Dutrochet, ont été attribués par lui à une force mystérieuse qu'il a appelée *force osmotique*.

La nature de cette force était encore inconnue quand ce travail a été présenté à l'Académie des Sciences, le 21 mars 1870.

Il précède de vingt ans les mémorables travaux de J.-H. van't Hoff.

Il démontre qu'à cette époque déjà la littérature scientifique contenait, épars il est vrai, tous les faits nécessaires pour résoudre la question.

Partant d'une idée fondamentale, dont l'origine m'est inconnue, je compare le phénomène de la dissolution à celui de la formation de vapeurs. Je démontre par l'étude des travaux de Graham (1), Person (2), Bussy et Buignet (3), H. Sainte-Claire Deville (4) et Schüller (5) que cette comparaison est justifiée et que, en résumé, quand un corps se dissout, comme quand il se résout en vapeurs, il y a : 1° accroissement de volume, 2° absorption de chaleur.

Les molécules du corps dissous se répandent uniformément dans l'espace occupé par le milieu dissolvant, propriété qui caractérise les fluides élastiques.

(1) Graham, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLV, p. 5.
(2) Person, *Ibid.*, t. XXVII, p. 250, et t. XXXIII, p. 437.
(3) Bussy et Buignet, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 330.
(4) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons de Chimie*, 1864-1865, p. 267.
(5) Schüller, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, 1869, p. 70.

« Il est impossible de prévoir dès maintenant toutes les conséquences de cette manière d'envisager le phénomène de la dissolution. »

Cependant j'en indique deux :

1° H. Sainte-Claire Deville ([1]), interprétant les expériences de Graham sur la diffusion et les siennes propres, a montré que cette *répulsion peut aller jusqu'à la dissociation chimique*.

2° Cette même répulsion conduit à l'*explication de l'endosmose :* Soit une enveloppe extensible et perméable contenant un corps à l'état de dissolution que l'on plonge entièrement dans un certain volume de dissolvant. Ce dernier, agissant sur le corps dissous comme le vide agirait sur le gaz, le sollicite à se détendre. Ce mouvement est impossible à cause du défaut d'élasticité du milieu. Mais la pression n'en existe pas moins sur les parois de l'enveloppe et, celle-ci étant moins perméable (par convention) pour le corps dissous que pour le dissolvant, ce dernier pénétrera à travers la membrane et la gonflera.

C'est là le phénomène découvert par Dutrochet ([2]), et dont la cause est indiquée dans ce qui précède.

Le travail se termine par ces conclusions :

« Si l'on admet que les molécules en dissolution se repoussent à l'exemple de celles des gaz, il faut en tirer cette conclusion logique : que la *force osmotique* est l'*analogue* de la *force élastique* des vapeurs. Entre la colonne liquide soulevée dans l'endosmomètre et le piston soulevé par la force élastique d'une vapeur, il n'y a que la différence du milieu où se produit le travail ; il y a cette puissante analogie : *dans les deux cas une matière élastique se détend, et une quantité proportionnelle de chaleur est transformée en travail mécanique*. »

N. B. — Si les mesures de cette force élastique n'ont pas été effectuées alors, cela tient à l'existence de l'*exosmose* dont il a fallu tenir compte dans le calcul. On est arrivé à des équations de condition d'une vérification difficultueuse. La membrane idéale à ferrocyanure

---

([1]) H. Sainte-Claire Deville, *loc. cit.*

([2]) Dutrochet, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII, p. 191.

de cuivre, qui supprime l'exosmose et ne permet que l'endosmose, n'était pas encore découverte.

Sur la structure intérieure du grêlon et son mode de formation probable (1875).

Comptes rendus, t. LXXXI, p. 537.

La structure intérieure du grêlon rappelle à s'y méprendre l'aspect d'un groupe de cristaux formé en milieu sursaturé. On peut se figurer un nuage formé par la poussière d'eau en surfusion; il suffit alors de l'introduction dans ce nuage de très petits cristaux de glace pour comprendre la formation rapide des grêlons. Ces germes cristallisés sont amenés des hautes régions par les tourbillons descendants, selon M. Faye.

La rapidité de formation et d'accroissement est caractéristique des orages à grêle. Cette rapidité n'est pas compatible avec une cristallisation successive d'une masse qui se refroidit; il faut que ce refroidissement ait eu lieu d'avance : c'est le cas réalisé par le nuage en état de surfusion.

TRAVAUX DE PHYSIQUE PHYSIOLOGIQUE.

LEUR APPLICATION AUX ARTS.

VISION DES COULEURS.

Comptes rendus, t. LXXXVI, 1878, p. 343; t. LXXXVII, 1878, p. 292; t. XCII, 1881, p. 244, 357 et 1286; t. XCIII, 1882, p. 207; t. XCIV, 1882, p. 1411. — *Société industrielle de Mulhouse*, 1877, p. 423; 1878, p. 181, 197, 204; 1882, p. 165. — *Société industrielle de Rouen*, mars-avril 1882. — *Bulletin de la Société d'encouragement*, t. LXXIX, 1880, p. 402.

Les premiers travaux sur la vision des couleurs remontent à 1871. Ils ont été entrepris dans le but de voir dans quelles limites l'industrie des toiles peintes pourrait se servir des couleurs complémentaires pour trouver des coloris nouveaux et harmonieux. Les collections d'étoffes imprimées de la maison Thierry-Mieg et Cie, des années 1870-1877, contiennent des exemples d'application des règles trouvées à cette occasion. La faveur avec laquelle la vente a accueilli ces coloris peut être invoquée comme preuve de leur valeur pratique. Les résultats des premières recherches ont été déposés en plis cachetés à la Société industrielle de Mulhouse jusqu'en 1877, époque à laquelle ils ont été ouverts; ils ont été à cette date l'objet d'une conférence expérimentale faite à cette Société, conférence qui a été complétée par une seconde en 1881.

Dans l'intervalle, ces travaux ont donné lieu à diverses communications à la Société de Physique de Paris, puis à l'Académie des Sciences, et ont paru aux *Comptes rendus* dès 1877.

En 1880, une conférence fut faite à la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale, qui a été publiée sous le titre : *Nouvelle méthode pour la détermination des couleurs complémentaires et applications qu'on en peut faire dans la décoration.*

M. de Luynes fut chargé d'un Rapport qui conclut ainsi : « La Société, appréciant le haut intérêt que présentent les travaux de M. R. au double point de vue scientifique et industriel, lui décerne une médaille d'or. » (*Bulletin de la Soc. d'enc.*, t. LXXIX, 1880, p. 402.)

En 1882, une série de trois conférences fut faite à la Société industrielle de Rouen, en mars et avril, à la suite desquelles les Sociétés de Mulhouse et de Rouen éditèrent un opuscule illustré par des gravures, des chromolithographies et cinq tableaux représentant quarante-neuf types de couleur.

La nouveauté de cette publication réside en ceci que les rapports numériques exacts expriment en chiffres les relations des types entre eux ainsi que les écarts entre les modèles et leur copie industrielle.

Ces types montrent la différence profonde qui existe entre le résultat du mélange des matières colorantes et celui des sensations colorées, confondus jusque-là dans les traités spéciaux. On y voit des types de couleurs possédant même intensité de coloration, ayant même complémentaire, mais qui sont d'intensité lumineuse totale différente, genre de couleurs dont aucun traité n'avait encore parlé.

A la suite de ces diverses publications, les coloris de Mulhouse ont été reproduits sur papier peint, et d'autres industries en ont profité. M. Charles Lauth m'autorise à dire qu'il en a fait l'application à la décoration de la porcelaine à l'époque où il a été Directeur de la Manufacture nationale de Sèvres.

PREMIÈRE PARTIE.

§ 1. Mode opératoire. — Le but que l'on avait en vue étant l'application aux industries artistiques, on n'a opéré que sur des corps colorés par des matières colorantes, à l'exclusion des couleurs spectrales et des couleurs d'interférence.

L'appareil convenant le mieux à ces recherches est le disque rotatif déjà employé par Muschenbroeck, Dove, Plateau, Helmholtz et Maxwell.

A la toupie dont se sont servis ces expérimentateurs j'ai substitué un rouet sur l'axe duquel on a fixé les disques destinés à être mis en rotation rapide.

La partie originale de l'appareil est formée par une caisse tapissée intérieurement de velours noir, et percée sur le devant d'un orifice circulaire dont l'aspect réalise le *noir absolu*. C'est sur ce fond noir que les observations ont été faites.

Le blanc est réalisé par des secteurs en papier fort, peints en *sulfate de baryte*.

En les mettant en rotation devant le fond noir, on obtient des gris incolores, dont l'intensité a pour mesure l'angle du secteur blanc qui sert à les produire. Un cercle gradué entourant l'orifice noir permet la mesure des angles et un emporte-pièce spécial sert à découper rapidement les disques.

L'expérience consiste à mettre en rotation rapide deux disques superposés de diamètres différents. L'intérieur est plein, composé de deux ou trois secteurs colorés; le disque extérieur est formé, soit du fond noir, soit du fond blanc, soit de secteurs blancs employés ou seuls, ou avec des secteurs colorés.

Les deux disques sont arrangés par tâtonnement, de manière à présenter le même aspect quand le système est mis en rotation rapide.

Exemple :

	Petit disque.	Grand disque.
Jaune...........	76°	80° blanc
Bleu............	284°	(280° noir absolu)

Avec les disques tournants on étudie le mélange des sensations. Il est donc indispensable de faire la distinction du mélange des sensations et du mélange des lumières colorées.

§ 2. Distinction du mélange des sensations et du mélange des lumières colorées. — La confusion de ces sortes de phénomènes est constamment faite dans les traités spéciaux et rend leurs démonstrations confuses. Elle remonte à Newton.

Or la sensation du blanc est une propriété physiologique et propre à l'œil, tandis que la lumière blanche est une qualité physique.

Il existe un nombre indéterminé de lumières blanches binaires, ternaires et plus complexes, telles que la lumière solaire.

Pour l'œil, ces lumières blanches sont identiques entre elles, tandis qu'elles sont physiquement différentes. Ce sujet a été traité avec l'attention qu'il comporte (*Comptes rendus*, t. XCV, 1882, p. 1275).

§ 3. Couleurs complémentaires : *Définition.* — Les définitions qui en ont été données par les divers auteurs confondent le mélange des matières, le mélange des lumières et le mélange des sensations.

Ce sont les couleurs (*sensations*) qui, *mélangées deux à deux dans des proportions déterminées, produisent la sensation du blanc.*

La propriété de deux couleurs d'être complémentaires est une *propriété physiologique.*

§ 4. Définition de l'intensité relative de deux couleurs complémentaires. — Cette *intensité* est en raison *inverse des angles des secteurs colorés* nécessaires pour produire la sensation du blanc. Si elles produisent cette sensation en occupant sur le disque des secteurs égaux, elles possèdent *égale intensité de coloration.*

§ 5. De la quantité considérable de lumière détruite par les matières colorantes. — Ce fait ressort de l'exemple cité § 1.

Deux couleurs complémentaires ont produit par leur mélange un gris représenté par un secteur blanc de 80°.

Or les deux matières colorantes employées, le jaune de chrome et le bleu d'outremer, sont parmi les plus belles que l'industrie puisse produire. Si elles ne détruisaient pas plus de lumière que n'en détruit le sulfate de baryte, le gris obtenu serait produit par un secteur blanc de 180°. L'ensemble détruit donc les $\frac{100}{180}$ de la lumière que renvoie le sulfate de baryte.

Cet exemple montre que l'on peut espérer d'obtenir des matières colorantes encore plus belles.

§ 6. Distinction entre le mélange des matières et celui des sensations. — L'expérience classique de Plateau, faite en 1829, est

bien connue : un jaune et un bleu, mélangés comme matière, produisent du vert; tandis que peints sur des disques, et mis en rotation rapide, ils *produisent du gris*. Différence assurément fondamentale. J'ai observé des différences de même ordre en mélangeant des matières incolores et des matières colorantes et en comparant le résultat avec celui obtenu en mélangeant les sensations à l'aide du disque tournant. *C'est à cette différence* qu'il faut attribuer les insuccès obtenus en décoration, par l'emploi de couleurs que l'on croyait complémentaires. Ce point a été particulièrement étudié, et cette étude a montré des cas particuliers intéressants :

§ 7. Mélange des sensations de couleurs et de noir. — Un secteur coloré est mis en rotation devant l'orifice noir : le résultat est une couleur foncée si belle qu'il est *actuellement impossible de la reproduire en la copiant avec des matières colorantes*.

Si l'on ajoute un petit secteur blanc, l'ensemble devient plus gris et terne. Alors la copie est possible.

§ 8. Couleur et blanc. — Le même secteur coloré tournant sur fond blanc donne une couleur très claire et plus terne qu'on ne l'obtiendrait par le mélange des matières.

§ 9. Couleurs de même intensité de coloration. — La couleur foncée et la couleur claire, étant obtenues chacune avec le même secteur coloré, ont *même intensité de coloration*, et à leur aspect on est tenté de dire que la couleur foncée est plus intense que la couleur claire.

D'où la conclusion : une *couleur foncée* n'est pas une couleur de *grande intensité ;* une *couleur claire* n'est pas une couleur de *faible intensité*.

Les couleurs de même *intensité de coloration* et d'*intensité lumineuse* totale *différente,* décrites pour la première fois, s'obtiennent en composant un disque avec un secteur coloré, associé à des secteurs blancs d'angle variable.

§ 10. Vérification a l'aide des complémentaires. — Ces couleurs produisent le blanc, avec le secteur de la couleur complémentaire, qui,

dans ce cas, reste le même pour les divers tons dérivés obtenus comme il vient d'être dit.

Cette mesure a été régulièrement faite, elle est le contrôle qui permet de s'assurer que la copie est bien réussie.

§ 11. Gamme esthétique. — C'est l'ensemble des aspects que prend une même couleur, mélangée à l'aide du disque tournant à des quantités croissantes de blanc.

§ 12. Aspect des tons clairs. — Les tons clairs de ces gammes paraissent gris et rougeâtres comparativement aux gammes des peintres et des teinturiers. Ce jugement provient d'un défaut d'éducation de l'œil, et a provoqué de singulières erreurs de la part de savants qui ont publié des traités sur la science de la couleur.

Les *tons clairs, obtenus à l'aide des disques, sont les vraies dégradations de la couleur en expérience*. Ce qui est prouvé en en mesurant l'intensité relative à l'aide de la complémentaire commune.

§ 13. Gamme empirique. — C'est la gamme des peintres et des teinturiers. Les tons clairs comparés à ceux de la gamme esthétique sont verdâtres et plus vifs que ceux de cette dernière.

La preuve en a été donnée par la mesure de leur intensité à l'aide de leur complémentaire, et cette étude se résume en deux propositions fondamentales.

§ 14. Changement de couleur par la dilution. — 1° *La couleur de la matière colorante change avec son degré de dilution.* Elle devient plus verdâtre, ou inversement, à mesure qu'augmente l'épaisseur d'une couche colorée, ce sont les rayons verts, bleus, etc. qui sont éteints les premiers : les rayons rouges de la lumière incidente sont les derniers qui résistent.

Le changement de coloration peut atteindre 60° d'un cercle chromatique dans lequel les couples complémentaires de l'orangé, du vert, du violet bleu sont placés à égale distance.

§ 15. Changement d'intensité. — 2° En même temps que la couleur se modifie, *son intensité de coloration change*.

Le premier effet de la dilution est, au lieu de diminuer l'intensité de coloration, de l'augmenter dans beaucoup de cas; cette intensité passe par un maximum pour décroître ensuite. Chaque matière colorante se modifie ainsi d'une manière qui lui est propre.

§ 16. Effet produit par dilution avec matières noires. — Le mélange avec des matières noires produit des effets encore plus marqués : un jaune de chrome, qui a pour complémentaire un bleu, devient un vert olive qui a pour complémentaire un violet rouge.

§ 17. Interprétations erronées de Brucke et de Rood. — En constatant la différence d'aspect entre le résultat du mélange des matières et celui des tons obtenus a l'aide des disques tournants, ces physiologistes n'ont pas hésité à considérer les tons de la gamme empirique comme les vraies dégradations de la couleur, et en ont conclu que la lumière du jour n'était pas blanche ! Pour Brücke elle est rougeâtre (*Physiologie der Farben,* 1866, p. 46), pour Rood elle est violacée (*Théorie scientifique des couleurs,* p. 168).

§ 18. Conséquences de ces interprétations. — C'est la confusion entre le mélange de matières et celui des sensations qui est le plus grand obstacle à l'application qui pourrait être faite aux arts décoratifs des règles qui se dégagent des observations qui précèdent.

§ 19. Exemple numérique. — Pour préciser l'importance de la modification subie par une couleur à la suite de la dilution je donne un exemple numérique :

Ont même complémentaire les deux tons suivants obtenus par un mélange de chromate rouge et de chromate jaune de plomb :

	Ton foncé.	Ton clair.
	kg	kg
Chromate jaune par litre......	0,196	0,0008
Chromate rouge »	0,196	0,0210

Le ton clair de la gamme esthétique renferme *vingt-six fois plus de chromate rouge que de chromate jaune!* tandis que le ton clair de la gamme empirique en renferme parties égales.

Les artistes connaissent, jusqu'à un certain point, cette modification

que subit la couleur par la dilution et ils y remédient en *réchauffant* le ton.

Mais cette correction se fait d'une façon insuffisante, de sorte que, en partant de deux couleurs exactement complémentaires, dès qu'on les dilue elles cessent de l'être. D'où de nombreux insuccès.

Applications.

§ 20. 1° Classification des noirs du commerce.

On peut reproduire l'aspect des noirs du commerce (étoffes, etc.) en faisant tourner devant le fond noir de petits secteurs blancs et de petits secteurs colorés.

Voici le résultat de quelques mesures :

Noir.	Secteur blanc.	Secteur coloré.	
Noir d'aniline coton....	9°	bleu violet	3°
Cachemire noir........	7,3	»	2
Faille de soie..........	8,4	»	10
Noir de fumée.........	14	orangé	1

§ 21. 2° Classification des couleurs.

La couleur du cachou peut être reproduite par un disque formé par :

Orangé jaune (Chevreul).................	14°
Blanc..................................	10
Noir absolu.............................	336

Association des couleurs.

§ 22. Règles sanctionnées par la pratique. — La pratique industrielle a sanctionné les règles suivantes :

1° La vue simultanée de couleurs complémentaires est plus agréable que celle des autres couleurs de même nom.

2° Le meilleur effet est obtenu quand chacune occupe la surface qui, sur le disque tournant, produirait la sensation du blanc; en d'autres termes *à la couleur la plus brillante, la plus petite surface.*

3° Les différentes dégradations d'une couleur, prises dans la gamme

esthétique, forment entre elles des arrangements plus agréables que ceux de la gamme empirique.

4° Un cas particulier est formé par l'association de deux ou de plusieurs tons ayant même intensité de coloration.

§ 23. Importance du jaune orangé dans la décoration. — En classant les couleurs employées en 1871-1874 en impression sur étoffes j'ai été frappé du fait que le plus grand nombre d'entre elles dérivent du jaune orangé. Mais le groupe complémentaire du bleu verdâtre manquait totalement.

Mon premier soin fut de préparer les nuances bleues qui manquaient, et de les associer au jaune orangé et à ses dérivés.

L'effet fut des plus heureux. Il résulta de cette association des coloris nouveaux, harmonieux, qui ont eu beaucoup de succès.

Les essais d'arrangements avec jaune et bleu complémentaire (outremer, bleu aux cyanures) ont échoué et en voici la raison.

Les coloris qui avaient pour base le jaune orangé s'associaient harmonieusement avec la couleur du bois des meubles, acajou, noyer, palissandre, la couleur des cheveux humains, la couleur chair. Toutes ces couleurs dérivent du jaune orangé.

Il y a donc un lien qu'on ne saurait méconnaître entre la couleur des objets dont l'homme aime à s'entourer et celle de la personne humaine.

§ 24. Résumé. — Par l'emploi des disques tournants, en étudiant méthodiquement le mélange des sensations de couleur entre elles, ou avec celle du blanc (et du noir) on a pu formuler quelques règles applicables aux arts.

C'est par la *sensation* que se produisent les effets agréables ou désagréables d'une association de couleurs. C'est par le *mélange des matières* colorantes que l'artiste produit ces effets. C'est par le *mélange des lumières* que ces effets sont transmis à l'œil.

Enfin, c'est d'après l'éducation que ce dernier a reçue que nous jugeons des effets, et interprétons les faits dont nous sommes témoins.

L'interprétation utile et efficace n'est possible que si l'esprit est habitué à faire les distinctions nécessaires.

DEUXIÈME PARTIE.

Le cercle chromatique.

Société française de Physique, 1877, p. 134; 1881, p. 116; 1882, p. 103; 1883, p. 8.

La première Partie de ce travail a fixé sur les règles à suivre pour les coloris dérivés de deux couleurs; il restait à trouver les règles pour trois ou un plus grand nombre de couleurs.

C'est dans ce but qu'a été étudiée la construction d'un cercle chromatique. Cette Partie du travail est inachevée. Mais le cadre en est nettement tracé, et quelques propositions se sont dégagées de ces études, qui sont résumées dans ce qui suit.

1. Étude du cercle chromatique de Chevreul. — Ce cercle, qui est déposé aux Gobelins, a été conçu avec la méthode rigoureuse et la clarté qui caractérise les travaux de Chevreul; il a été exécuté par des teinturiers expérimentés.

Il forme un bon document pour l'étude.

Il est fondé sur le *mélange des matières*, et prend comme point de départ les trois couleurs fondamentales des artistes et des teinturiers.

L'étude de la répartition de ces trois couleurs dans les couleurs intermédiaires a prouvé que l'*équidistance à la vue correspond à une progression arithmétique et que graphiquement elle est représentée par une ligne droite*.

D'après son auteur, les couleurs complémentaires devaient se trouver aux deux extrémités d'un diamètre. Mais en réalité cette répartition est tout autre. En l'étudiant avec les disques tournants j'ai constaté que deux des couleurs dites *primaires*, le jaune et le bleu, sont complémentaires.

Cette circonstance déjà signalée par Helmholtz rend l'étude ultérieure plus facile; en effet les complémentaires des $\frac{2}{3}$ des *normes* du cercle se trouvent resserrées dans $\frac{1}{3}$ de la circonférence.

2. Conséquences de la théorie de Young; les sensations fondamentales. — L'examen des conséquences de la théorie d'Young a permis de mettre de l'ordre dans l'enchevêtrement des couples complémentaires du cercle des Gobelins. Helmholtz a dit que « le choix des sensations fondamentales présente quelque chose d'arbitraire (Helmholtz, *Optique physiologique*, p. 384). On pourrait choisir à volonté trois couleurs dont le mélange produira du blanc ».

Posé dans ces termes, le problème est, en effet, indéterminé. Mais il se précise et la solution est enfermée dans des limites plus étroites quand on ajoute une condition qui est essentielle : il faut que, mélangées deux à deux, elles produisent les couleurs intermédiaires avec la plus grande intensité, tout en *produisant le moins possible la sensation du blanc.*

Cette condition exige que *chacune d'elles soit à égale distance de la complémentaire des deux autres.* Si l'on introduit cette condition dans l'examen du cercle chromatique de Chevreul, on arrive sans peine à déterminer trois couples de couleurs complémentaires équidistantes à la vue. Ce qui donne six points déterminés pour le cercle chromatique.

3. Construction chromatique. — Pour aller plus loin dans l'établissement du cercle chromatique, il faut avoir recours à la Géométrie. La figure représentant cette construction [1] a la forme d'un triangle équilatéral comme celle de Maxwell, mais en diffère totalement par son point de départ. Celui-ci est formé par le point de croisement de trois lignes tracées à 120° l'une de l'autre.

Chacune de ces lignes représente une sensation fondamentale et sa longueur est proportionnelle à l'intensité de la coloration à partir du point de croisement.

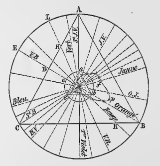
On prend comme unité la sensation produite par la vue du sulfate de baryte, et l'on admet *a priori* qu'elle résulte de l'excitation égale des trois sensations fondamentales.

Les trois lignes auront donc la même longueur. Elles déterminent

[1] La courbe inscrite dans le triangle ABC, qui passe par les points *fap*, représente la place occupée par le cercle chromatique de Chevreul, tel qu'il a été reproduit en chromolithographie par Digeon.

un triangle équilatéral et constituent les rayons du eercle circonscrit.

Les eouleurs résultant du mélange deux à deux de ees sensations seront beaucoup plus belles que celles qu'on peut produire avec des matières colorantes. Ces eouleurs se trouvent placées sur les eôtés du triangle et sont représentées par des points dont les distances aux sommets respeetifs sont en raison inverse des proportions des deux eouleurs qui ont servi à la produire.



Le rayon qui passe par ees points donne l'intensité lumineuse totale; la distance de ces points au centre du eercle circonscrit représente les intensités de coloration. Sur le prolongement de ees lignes, à leur interseetion avec le eôté du triangle, se trouve la couleur complémentaire de chaque eouleur, dont la distance angulaire et les deux intensités sont données par la eonstruetion.

4. L'équidistance angulaire ne correspond pas a l'équidistance a la vue. — Ceei posé, il résulte des propriétés du triangle équilatéral que la distanee b qui sépare une eouleur du sommet du triangle est liée à la distanee x, propre à sa complémentaire, par la relation

$$x = c\frac{\sin\alpha}{(\sin 30^\circ - \alpha)},$$

formule dans laquelle c est une eonstante égale à $\frac{l}{3}\sqrt{3}$, l étant la lon-

gueur du côté du triangle équilatéral et α l'angle formé par la ligne joignant les deux couleurs complémentaires avec la médiane correspondante; α est tiré de l'équation $b = c \tang \alpha$.

La discussion de cette équation montre que, quand α dépasse 45°, b croît plus rapidement que x.

Il en résulte que des longueurs égales sur le côté du triangle ne correspondent pas à des angles égaux. Or les longueurs égales sur les côtés représentent l'équidistance à la vue. Les angles, l'équidistance angulaire. En conséquence, l'*équidistance angulaire ne correspond pas à l'équidistance à la vue*.

Vouloir réunir dans le cercle chromatique ces deux conditions est une *utopie*. Et c'est pourquoi dans le cercle chromatique de Chevreul, fondé sur l'équidistance à la vue, les complémentaires ne peuvent se trouver aux deux extrémités d'un même diamètre.

Le maximum d'écart se trouve près des sommets du triangle, le minimum sur le milieu du côté opposé. Ce groupement caractéristique, qui est la conséquence de la théorie de Young, s'est rencontré dans le cercle chromatique et a aidé à trouver les trois couples de couleurs complémentaires équidistants. L'expérience se trouve ainsi d'accord avec les prévisions du calcul.

5. Intensité relative de coloration et distance angulaire des couleurs. — La détermination de trois couples de couleurs équidistantes à la vue a permis de déterminer l'intensité relative de coloration et la distance angulaire de dix couples du cercle de Chevreul et de tracer leur place dans la construction chromatique, ou plutôt dans la projection sur plan de cette construction [voir *fig.* 16 (*loc. cit.*)]. On y voit combien ces couleurs sont peu intenses par rapport à l'intensité qui leur est propre dans la sensation du blanc.

6. Insuffisance des matières colorantes. — Les matières colorantes actuellement connues ne permettent pas de représenter les couleurs dont nous éprouvons inconsciemment la sensation par la vue du blanc.

Celles qui s'en rapprochent le plus sont les matières rouges et jaunes. Les moins intenses sont les violets. Ce sont ces derniers qui déterminent l'intensité des couleurs d'un cercle chromatique où les

couples de couleurs complémentaires auraient la même intensité de coloration que le violet. Ce cercle est tracé dans cette même figure, son diamètre est le cinquième de ce qu'il serait si l'on avait des matières colorantes équivalentes au blanc du sulfate de baryte.

7. Résumé et conclusions. — En résumé, la question du cercle chromatique était un problème à trois inconnues, avec seulement deux équations pour le résoudre. En remplaçant la troisième équation par la propriété que possède l'œil exercé d'évaluer les distances, on a diminué de beaucoup l'importance de l'indétermination. Dans le cas particulier, c'est le jugement des teinturiers habiles qui ont exécuté le cercle chromatique de Chevreul qui a été utilisé; jugement qui lui-même a été contrôlé par les disques tournants. Néanmoins on ne doit considérer le choix des couleurs fondamentales que comme une première approximation.

Résultat général.

Par des mesures exécutées à l'aide des disques tournants; par la distinction rigoureuse entre mélange des matières, mélange des lumières et mélange des sensations colorées; par la discussion de la théorie de Young-Helmholtz, on a pu formuler quelques propositions précises qui forment le côté scientifique de ce travail. Ces propositions à leur tour ont servi de base à quelques règles sur les arrangements de couleurs agréables à la vue, qui constituent des conseils pratiques applicables aux arts et aux industries artistiques.

TRAVAUX DE PHYSIQUE ET DE MÉCANIQUE

APPLIQUÉS A L'INDUSTRIE.

Mémoire sur l'utilisation de la pression atmosphérique pour le tamisage des couleurs qui servent à l'impression.

Société industrielle de Mulhouse, p. 430 (séance du 28 mai 1873).

Un ouvrier de l'usine de MM. Thierry-Mieg et Cie a failli mourir empoisonné par la résorption d'aniline, pour avoir exprimé avec les mains des sacs en toile contenant le mélange épaissi destiné à l'impression du noir.

C'est cette circonstance qui me fit chercher un moyen de tamiser mécaniquement ces couleurs d'un maniement si dangereux. J'ai employé la pression atmosphérique parce qu'elle agit comme un piston idéal, sans empêcher l'accès du tamis.

Le Mémoire donne le détail de la construction, comprise de manière à éviter l'emploi de vis à pression pour faire les joints hermétiques. Les joints s'obtiennent par simple superposition des diverses pièces de l'appareil.

Celui-ci s'est rapidement répandu dans les fabriques d'impression.

Note sur la fixation des couleurs sur tissu par le vaporisage.

Pli cacheté déposé le 8 octobre 1874, ouvert en séance du 25 décembre 1889; complété par communication, p. 401, du 24 septembre 1890 (Mémoire de 24 pages).

Le travail renferme les divisions suivantes :

1° Détermination des limites de température et du degré de saturation de la vapeur qui conviennent à la fixation des couleurs;

2° Application de ces données à la fabrication courante de la maison Thierry-Mieg et Cie, à Mulhouse.

3° Expériences faites dans le rayon industriel de Mulhouse.

La pensée première de ce travail avait été de créer un intermédiaire entre l'étendage à oxyder et la cuve à vaporiser, de manière à fixer en une seule opération les *couleurs vapeur* et à développer par oxydation certaines matières colorantes que l'on imprime à l'état incolore, telles que les noirs au campêche, les bleus aux cyanures, les couleurs au cachou.

Jusqu'alors on n'obtenait ces couleurs, après vaporisage, qu'en passant les tissus imprimés et vaporisés dans un bain de bichromate de potasse.

Pour la fabrication du *meuble riche*, cette manière d'opérer avait l'inconvénient de troubler la vivacité des couleurs associées, qui avaient été imprimées en même temps.

L'emploi d'un mélange d'air et de vapeur d'eau dans la cuve à vaporiser ordinaire a permis de réaliser le desideratum en vue, et en même temps on a obtenu une grande économie de vapeur qui, pour divers établissements, a atteint les $\frac{2}{3}$ jusqu'aux $\frac{11}{15}$ de la quantité employée jusque-là.

La suite a fait voir un autre avantage résultant des dispositions adoptées pour opérer le mélange d'air et de vapeur, et pour le surchauffer : cette disposition consiste à *faire arriver ce mélange par le haut de la cuve, et de provoquer le chauffage de haut en bas*, en opposition avec le mode d'opérer traditionnel qui consiste à faire entrer la vapeur par le bas et à l'évacuer par le haut de la cuve.

Il en est résulté une uniformité plus grande dans la répartition de la chaleur, et par suite une réussite plus régulière de la fixation des couleurs.

La maison Heilmann-Ducommun et Steinlen a été chargée, par la maison Thierry-Mieg et Cie, de la construction de la nouvelle cuve à vaporiser et de la vulgarisation de la méthode.

4° Résumé et conclusions.

Des études ont pu être faites sur la température et les degrés d'humidité de la vapeur, à l'aide de la cuve ainsi disposée, ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Il faut que la température de saturation de la vapeur ne soit pas inférieure à 91° C. A 88° il n'y a qu'une fixation incomplète.

2° Avec emploi d'air, la température de saturation de 94°-96° s'obtient aisément.

3° La température du thermomètre à boule sèche doit être au moins de 4° supérieure. Elle peut atteindre un excès de 6°, 8° et même 10° sans inconvénient.

Les bonnes limites sont :

Thermometre à boule	
sèche.	mouillée.
95°-106° C.	91°-100° C.

Dans la pratique, les thermomètres, dont le maniement est délicat, ont été remplacés par deux morceaux d'étoffe de même nature que celle que l'on vaporise : l'un est introduit mouillé et essoré, l'autre est introduit à l'état sec. On les pèse à leur entrée et à leur sortie de la cuve à vaporiser. De bons résultats sont obtenus quand l'étoffe sèche *augmente* par mètre carré et par heure de 5g à 10g.

Il ne faut pas qu'elle perde de poids.

L'étoffe mouillée doit perdre au moins 50g et au plus 129g dans les mêmes conditions.

Perfectionnement de l'impression sur étoffes par l'emploi de rouleaux en caoutchouc portant la gravure en relief. Transformation d'une machine à huit couleurs en une machine imprimant douze couleurs.

Deux plis cachetés déposés le 15 décembre 1872, et le 12 août 1876, ouverts le 27 février 1884.

Mémoire de 18 pages in-8°, suivi d'un Rapport de M. Gustave Schaeffer et de planches de gravures (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1884, p. 369, et 1892, p. 293-315).

Les rouleaux gravés en relief étaient depuis longtemps employés pour la fabrication des papiers peints multicolores.

La maison Thierry-Mieg et Cie, à Mulhouse, voulait les appliquer à

l'impression des étoffes. Elle fabriquait un article riche, où le dessin multicolore était imprimé au rouleau ordinaire, c'est-à-dire gravé en creux. Ultérieurement le coloris était complété par des « *rentrures* » à la planche de couleurs fraîches et lumineuses, que l'impression au rouleau eût ternies.

La lenteur de cette fabrication et l'augmentation de main-d'œuvre à laquelle elle donne lieu ont fait naître l'idée de faire cette rentrure au rouleau, sur la machine même qui imprimait par gravure en creux.

C'est à ce desideratum que répond l'organisation nouvelle qui comprend deux modifications profondes aux appareils existants :

La première, c'est la substitution de rouleaux en caoutchouc aux rouleaux de bois, portant la gravure en relief. La gravure des rouleaux de bois demandait beaucoup de temps ; les rouleaux se déformaient, enfin la principale difficulté était de fournir toujours régulièrement la couleur, condition à laquelle le système employé alors ne répondait qu'imparfaitement. L'emploi du rouleau en caoutchouc donnant de l'élasticité à l'ensemble permet de prendre comme *fournisseur* un rouleau métallique gravé en hachures pour fond uni, muni d'une racle, qui *fournissait* la couleur de la manière la plus régulière possible.

Le relief de la gravure était aussi en caoutchouc découpé dans une feuille d'épaisseur régulière ; ces parties en relief étaient collées à la surface du rouleau en caoutchouc, ce qui donnait une économie réelle de main-d'œuvre et de frais de gravure. Enfin, par un procédé simple et exact, on était arrivé à mettre cette gravure en place en peu de minutes (voir *loc. cit.*, p. 206).

La deuxième, c'est l'addition de pareils rouleaux (jusqu'à quatre) à la suite d'une machine à huit couleurs imprimant en creux. Cette disposition, entièrement nouvelle, était possible grâce au peu de place exigée par le rouleau imprimeur et par son fournisseur.

De nombreux rouleaux ont été construits et ont servi à imprimer des milliers de pièces de dessins multicolores à une époque où les conditions économiques de l'Alsace devaient se modifier profondément, et où la célérité du travail était un facteur important. Le bruit de la réussite de la transformation d'une machine à huit couleurs en une machine à douze couleurs se répandit au dehors et la maison Thierry-Mieg,

d'abord seule en possession de pareilles machines, put voir des maisons concurrentes adopter son système.

C'est pour ce motif que fut décidée l'ouverture des plis cachetés, la publication du travail et du rapport auquel il a donné lieu de la part de M. Gustave Schaeffer.

Note sur un foyer à feu continu.

Société industrielle de Mulhouse, 1886, p. 538-546.

Ce foyer a été construit dans le but de chauffer un calorifère muni d'un foyer à grille ordinaire; on voulait être dispensé de l'allumage journalier et de l'entretien du feu; le foyer devait rester allumé jour et nuit, ne se charger qu'une fois en 24 heures. Le combustible devait être de la houille grasse. Or celle-ci ne se peut brûler dans un foyer à feu continu, tels qu'on les a construits pour le coke et autres combustibles maigres. Elle s'agglomère par la chaleur et ne descend pas spontanément sur la grille pour entretenir le feu.

Il a donc fallu renoncer à la brûler sur une grille et j'ai pris le parti d'amener l'air dans la masse du combustible incandescent, renfermé dans la cuve du foyer, par des orifices placés en divers endroits de cette cuve.

En conséquence le foyer se compose d'une cuve en maçonnerie sans grille.

Dans le bas se trouve une porte habituellement fermée, étanche, permettant de retirer de temps en temps les cendres.

Dans le haut se trouve l'ouverture de chargement munie d'un couvercle également étanche.

La façade de devant est percée d'une série de trous ronds, pouvant être fermés par des bouchons permettant de régler ou de supprimer l'entrée d'air. C'est par ces orifices que l'on peut ringarder le feu sans enlever le couvercle.

Le carneau par lequel la flamme pénètre dans le calorifère se trouve sur la façade postérieure faisant face aux entrées d'air.

De telle sorte, l'air traverse le combustible non de bas en haut, comme dans les foyers à grille, mais d'avant en arrière.

Un tube pris dans la maçonnerie amène de l'air dans le earneau; la température élevée de eette partie du foyer assure la eombustion totale des gaz. Cette entrée d'air peut être réglée.

Le réglage de la combustion se faisant sur les ouvertures d'aspiration et non sur eelles d'évaeuation, le danger d'asphyxie par l'oxyde de earbone se trouve écarté.

Le foyer peut eontenir la quantité de charbon nécessaire pour 24 heures. Marehant avee tous les orifiees ouverts, il donne le maximum de ehaleur néeessaire au moment de la mise à feu le matin. Dans la journée on ne laisse ouverts que les orifices nécessaires au maintien de la température.

Pendant la nuit, tous les orifiees étant fermés, la combustion se réduit au $\frac{1}{12}$ de la puissanee du foyer; le feu ne s'y éteint pas; le foyer reste allumé toute la saison [1].

Il a été appliqué à des ealorifères, séehoirs, et à des foyers demandant un ehauffage régulier et prolongé.

---

[1] Le Patent Amt de Berlin, dont la Commission d'examen recherche avec tant de soin les antériorités, a reconnu si bien la nouveauté de la disposition du foyer, qu'il a accordé la patente sans observation.

RAPPORTS ET NOTES DIVERSES.

Sur la synthèse des glucosides.

Comptes rendus, t. LIV, p. 178. — *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, 1862, p. 149.

Par l'action de l'acétate d'argent sur l'hexachlorobenzène on obtient un dérivé acétylé contenant encore du chlore. Il partage avec les glucosides la solubilité dans l'eau, une saveur amère et la propriété de réduire la liqueur de Barreswill.

Recherches sur la solidité comparée des épaississants à la lucine et l'albumine. (En collaboration avec M. Roberts.)

Société industrielle de Mulhouse, 1866, p. 433.

La lucine est du gluten sec. Mise à gonfler dans l'eau et délayée dans un liquide alcalin (sucrate de chaux) elle forme des épaississants propres à fixer sur tissu les matières colorantes dites *plastiques*.

Le Rapport constate qu'à poids égal les deux fixateurs se valent sensiblement. Mais, à cause de sa faible solubilité, la lucine ne saurait remplacer l'albumine dans toutes ses applications.

Sur le procédé employé à Dieuze pour régénérer le soufre et le bioxyde de manganèse des résidus de la fabrication de la soude et du chlore.

Société industrielle de Mulhouse, 1867, p. 517 et 567.
Société chimique de Paris, t. IX, 1868, p. 339.

Les salines de Dieuze situées en amont de la ville, sur la rivière qui traverse cette dernière, étaient devenues, par leurs résidus, un voisi-

nage incommode. C'est la nécessité qui a fait rechercher ces procédés, déterminés sous la direction scientifique de E. Kopp.

Le Rapport décrit ces procédés au point de vue de la Science pure, décrit les appareils et la distribution du travail, et enfin donne les éléments nécessaires pour le calcul du prix de revient.

Bromotoluène et pseudotoluidine.

Comptes rendus, t. LXIX, 469. — *Société chimique de Paris*, t. XIII, 1870, p. 122, 172. (En collaboration avec M. Nikiforoff).

En bromant le toluène on obtient deux dérivés bromés isomères. Celui qui cristallise a servi à Kœrner à faire la synthèse de l'orthotoluidine, par la méthode de Griess. Le bromotoluène liquide conduit de même à la paratoluidine.

Notice historique sur les travaux qui ont conduit à la synthèse de l'indigotine.

Société industrielle de Mulhouse, 1871, p. 93.

L'histoire de la synthèse de l'indigotine est à la fois celle du progrès des méthodes de réduction. Mieux qu'aucune autre elle met en relief l'importance de ces méthodes pour les travaux synthétiques.

Rapport sur un Mémoire concourant pour le prix n° 37 des Arts chimiques.

Société industrielle de Mulhouse, 1872, p. 238.

Le Rapport est relatif à un Tableau des densités de l'acide sulfurique à divers degrés de concentration dressé par M. Kolb. La Société accorde à ce dernier une médaille de première classe à la suite de ce Rapport.

Rapport sur un Mémoire de MM. E. Croissant et L. Bretonnière intitulé : « Des sulfures organiques ».

(En collaboration avec MM. G. Schaeffer, Brandt, Scheurer-Rott et Witz.)

Société industrielle de Mulhouse, 1874, p. 485.

Les sulfures organiques qui se trouvent dans le commerce sous le nom de *cachou de Laval*, fabriqués par l'usine Poirrier, sont solubles dans l'eau et teignent le coton sans mordants, en gris teintés de brun, qui sont très solides à la lumière et au savon. Ils sont obtenus en chauffant de la sciure de bois avec du sulfure de sodium.

Des difficultés que présente la préparation de l'aniline pure.

Comptes rendus, t. LXXXII, 1876, p. 380.

L'aniline retient avec opiniâtreté des traces d'orthotoluidine. Une réaction fort sensible permet de reconnaître la présence de cette dernière.

La pureté d'un corps est une limite sans cesse reculée par le perfectionnement des méthodes d'analyse.

Rapport sur le « Traité des matières colorantes », de M. Léon Lefèvre.

Société industrielle de Mulhouse, 1896, p. 245.

A la suite de ce Rapport la médaille d'honneur a été décernée à M. Léon Lefèvre.

Procédé Baeyer pour la préparation de l'indigotine par voie synthétique.

Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. XXI, 1880, p. 286.

Influence du groupe méthyle substitué à un atome d'hydrogène benzénique, sur les propriétés de l'orthotoluidine.

Comptes rendus, t. CXV, 1892, p. 180.

Dans quelques réactions, l'orthotoluidine monométhylée, quoiqu'elle ne soit qu'une amine secondaire, se comporte comme une amine tertiaire : le groupe méthyle placé en *ortho* dans le noyau benzénique fonctionne quelquefois comme s'il était uni à l'azote du groupe $Az.CH^3.H$. La Note réunit les faits de cet ordre et en tire les conséquences.

MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES.

Manganate de baryte.

Les fuchsines isomères et homologues de celle découverte par Verguin et analysée par A.-W. Hofmann.

Le brun de toluidine.

La nitroalizarine.

Matières colorantes azoïques :

1° Dérivées de l'acide métasulfanilique bromé (en collaboration avec M. Gerber);

2° Dérivées de l'acide métaamidobenzoïque;

3° Dérivées des azoxyamines et des azoamines (en collaboration avec M. Noelting) (Rougl Saint-Denis);

4° De l'amidoazonaphtaline et de la phénylènediamine diphénylée. (*Voir* Phénylène.)

OUVRAGES DIVERS.

RECHERCHES SUR LA FORMATION DU ROUGE D'ANILINE ET SUR QUELQUES DÉRIVÉS ISOMÈRES DE TOLUÈNE. [Thèse pour obtenir le grade de Docteur ès sciences. (Strasbourg, 1871.)

MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE. (Mulhouse, 1879.)

RECHERCHES SUR LES LOIS DE LA VISION DES COULEURS. (Rouen, imprimerie Deshays, 1882.)

LES PREMIERS ÉLÉMENTS DE LA SCIENCE DE LA COULEUR AVEC TABLEAUX COLORÉS. (Rouen, imprimerie Deshays, 1884.)

TITRES.

1857\. Préparateur de Chimie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

1865\. Professeur de Chimie et Directeur du laboratoire de Chimie de l'École préparatoire à l'Enseignement supérieur des Sciences et de l'École industrielle de Mulhouse.

1869\. Chimiste de la maison Thierry-Mieg et C[ie], à Mulhouse (Impressions de meubles sur étoffe).

1877\. Directeur de l'usine Poirrier, à Saint-Denis. Fabrication de matières colorantes.

1888\. Directeur du laboratoire de recherches de la Société des matières colorantes de Saint-Denis.

1863\. Lauréat de l'Académie de Stanislas.

1865\. Membre honoraire de la Société industrielle de Mulhouse.

1871\. Docteur ès sciences physiques.

1872\. Membre du Conseil d'administration de la Société industrielle de Mulhouse. En qualité de secrétaire préside les séances du Comité de Chimie de cette Société.

1870\. Médaille d'argent du Comité des travaux historiques.

1875\. A la mort d'Émile Kopp, appelé à la chaire de Chimie industrielle et de teinture du *Polytechnicum* de Zurich.

1878\. Exposition universelle. Médaille d'or de collaborateur.

1880\. Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. Médaille d'or.

1880\. Appelé à créer l'enseignement de la teinture, de l'impression, et de la Chimie des matières colorantes au *Gewerbe Museum* de Vienne.

1889\. Exposition universelle. Grand prix de collaborateur.

1900\. Exposition universelle. Médaille d'or de collaborateur.

1902\. Prix Jecker. Médaille Berthelot.

35748 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.